Über das
elektrometrische Verhalten
von
Quecksilbersalzlösungen.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur **Friedrich Teltscher**
aus **Innsbruck.**

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. November 1911.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1912.

Über das

elektrometrische Verhalten

von

Quecksilbersalzlösungen.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
GEBÄT.
BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur **Friedrich Teltscher**
aus **Innsbruck.**

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. November 1911.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1912.

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich möchte Herrn Professor Dr. W. Muthmann und Herrn Professor Dr. J. Hofer, auf dessen Anregung hin die vorliegende Arbeit entstand, für das derselben entgegengebrachte Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0103

Einleitung.

Vorliegende Arbeit hatte den Zweck, das Verhalten von Quecksilbersalzlösungen mittels Potentialmessungen zu studieren.

Zuerst bestimmte ich die Potentiale von Mischreihen $\frac{\text{Mercuro}}{\text{Mercuri}}$-Nitratlösungen. Hiebei trat der Umstand zu Tage, daß die in diesen Lösungen vorhandene freie Salpetersäure einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Potentiale derselben ausübt.

Um nun diesen Einfluß näher untersuchen zu können, war es notwendig, die Dissoziationsverhältnisse des Mercuro- resp. Mercurinitrats in salpetersauren Lösungen kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke unternahm ich Leitfähigkeitsmessungen salpetersaurer Mercurinitratlösungen, welche mich in Stand setzten, die in diesen Lösungen herrschenden Ionenkonzentrationen zu berechnen und in Kurvenfeldern darstellen zu können.

Mit Hilfe dieser Kurvenfelder konnte ich sodann auf Grund neuerlicher Potentialmessungen von Mercuro-Mercurinitratlösungen einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen dem Potentiale und der Salpetersäurekonzentration der Quecksilbernitratlösung herstellen. Dieses empirisch gefundene Gesetz suchte ich sodann auf thermodynamischer Grundlage zu erklären.

Die beim Quecksilbernitrat gewonnenen Resultate suchte ich auf Quecksilbersalze, welche ein anderes Anion besaßen, auszudehnen; und zwar erschien mir hiezu in erster Linie das Quecksilberperchlorat sehr geeignet. Bei demselben machte sich jedoch ein eigentümlicher Einfluß des Lichtes auf das Potential bemerkbar. Ich wandte daher mein Hauptaugenmerk auf diese Erscheinung; welche schließlich

eine befriedigende Erklärung durch die Annahme fand, daß die Wirkung des Lichtes auf die Mercuriperchloratlösung hydrolytischer Natur sei.

Weiters suchte ich andere einfache Quecksilbersalzlösungen kennen zu lernen, welche ebenfalls durch das Licht eine Zersetzung erleiden, um die obige Erklärungsweise der Lichtwirkung durch weitere Messungen erhärten zu können. Tatsächlich gelang es mir, im Mercurotellurat und Mercuriacetat zwei weitere Quecksilbersalze zu finden, welche durch das Licht eine Zersetzung erleiden. Die bei denselben gemachten Beobachtungen erfüllten die von mir gehegten Erwartungen vollkommen.

Schließlich suchte ich auch noch das Verhalten komplexer Quecksilbersalzlösungen zu studieren, indem ich die Hoffnung hegte, auch bei denselben die früher gewonnenen Anschauungen verwerten zu können. Deren Untersuchung verlief jedoch fast resultatlos, da die Quecksilberionenkonzentration derartiger Lösungen zu gering ist, als daß aus den Potentialmessungen derselben ein einigermassen sicherer Schluß auf deren Zusammensetzung gezogen werden kann.

Potentiale wässeriger Lösungen von Mercuro- und Mercurinitrat.

Da das Quecksilber sowohl ein- als auch zweiwertig in Salzen auftritt, so sind wir imstande, eine Mercuro-Mercurielektrode herzustellen, indem wir als Elektrodenflüssigkeit eine Mercuro-Mercurisalzlösung und als Elektrode Platin verwenden. Das Potential derselben ist durch die Konzentration der Mercuro- sowie der Mercuri-Ionen bestimmt, falls in der Lösung keine anderen Kationen vorhanden sind. Nun muß aber den Quecksilbersalzlösungen eine Säure zugesetzt werden, um der sonst eintretenden Hydrolyse vorzubeugen, daher enthalten alle Quecksilbersalzlösungen außer den Quecksilberionen auch Wasserstoffionen. Dieselben vermindern zunächst die Dissoziation der Queck-

silbersalze, jedoch ist auch ein direkter Einfluß der Säure auf das Potential nicht ausgeschlossen, da jede Säure ein Eigenpotential besitzt. Dasselbe hängt jedoch von der Gasladung der Elektrode ab.

Zu den nachfolgenden Messungen verwendete ich Quecksilbernitratlösungen, die insofern vorteilhaft anzuwenden sind, als sie einerseits relativ stark dissoziiert sind und andererseits verhältnismäßig schwach hydrolysieren.

Um nun den Einfluß der Salpetersäure auf das Potential einer Mercuro-Mercurinitratlösung kennen zu lernen, maß ich vorerst die Potentiale mehrerer Mischungsreihen, mit verschiedener Salpetersäurekonzentration. Die Mercuro- resp. Mercurinitratlösungen, die ich zu den Mischreihen verwendete, stellte ich in folgender Weise her: Eine abgewogene Menge festen Mercuro- resp. Mercurinitrats wurde in einen Meßkolben gefüllt und hiezu bei der zur ersten Mischreihe verwendeten Lösung möglichst wenig, bei den anderen eine bestimmte Menge Salpetersäure hinzugefügt und hierauf der Meßkolben mit destilliertem Wasser angefüllt. Der Quecksilbergehalt dieser Lösungen wurde sodann elektro-analytisch festgestellt. Hierauf wurden die Lösungen auf die gewünschte Quecksilberkonzentration verdünnt, unter Hinzufügung der nötigen Menge Salpetersäure, sodaß sowohl die Salpetersäure, als auch die Quecksilberkonzentration in je 2 zu einer Mischreihe benützten Lösungen (Mercuro- und Mercurinitrat) gleich war. Die Lösungen wurden bis zum Gebrauche in braunen Glasflaschen aufbewahrt, um einer etwaigen zersetzenden Wirkung des Lichtes vorzubeugen.

Zur Potentialmessung benützte ich die gewöhnliche Anordnung (Kompensationsmethode) mit einem Kapillarelektrometer als Nullinstrument. Die Genauigkeit der Potentialmessung war 0,001 Volt (direkt ablesbar), Als Normalelektrode verwendete ich eine $\frac{1}{10}$ tel n Kaliumchlorid-Kalomel-Elektrode, deren absolutes Potential zu — 0,61 Volt angenommen wurde. Alle späteren Potentialangaben be-

ziehen sich also auf dieses Potential. Zwischen der Normal- und der Mercuro-Mercurielektrode schaltete ich mehrere durch absperrbare Glasheber verbundene Gefäße, um der Osmose möglichst vorzubeugen. Als Zwischenflüssigkeit bei der Normalelektrode diente $\frac{1}{10}$ n Kaliumchloridlösung, bei Mercuro-Mercuri-Elektrode $\frac{1}{10}$ n Kaliumnitratlösung. Bei dieser Anordnung sind die Flüssigkeitspotentiale möglichst verringert. Zur Aufnahme der Quecksilbernitratlösungen dienten 2 Halbelemente mit einer blanken resp. platinierten Platinelektrode. Da sich jedoch bei denselben bei den Nitratlösungen kein meßbarer Unterschied ergab, so gelten alle nachfolgenden Potentialangaben für beide Arten von Platinelektroden.

Die Mischreihe erhielt ich, indem ich die Halbelemente mit Quecksilbernitratlösungen beschickte, die 90% Mercuro- und 10% Mercurinitrat, sodann 80% Mercuro- und 20% Mercurinitrat etc. bis endlich 10% Mercuro- und 90% Mercurinitrat enthielten. Die gemessenen Potentiale trug ich als Kurven auf (Kurvenblatt 1 unterer Teil). Die Abscissen sind die Prozente Mercurinitrat, welche die Flüssigkeit enthält, während als Ordinaten die dazu gehörigen Potentiale aufgetragen sind. Was das Vorzeichen der Potentiale anbelangt, so geben dieselben die Ladung der Lösung an, es sind diese Potentiale, da die Lösung negative Ladungen aufweist, als negativ eingetragen.

In dieser Weise bestimmte ich die Potentiale dreier Mischreihen: Bei der ersten war die gesamte Quecksilberkonzentration 0,1 n, bei möglichst geringer Salpetersäurekonzentration, die beiden anderen wurden mit 0,05 n Quecksilberkonzentration ausgeführt, die Salpetersäure war $\frac{4}{5}$ tel bezüglich 2 n. Bei Betrachtung der Potentiale dieser drei Mischreihen sieht man daß: erstens mit zunehmender Säurekonzentration die Potentiale positiver werden und zweitens: der Salpetersäurezusatz einen verflachenden Einfluß auf die Mischkurve besitzt.

Zur Diskussion dieser empirisch gewonnenen Resultate ist es zunächst notwendig, den Einfluß der Säure auf das Potential durch Verminderung der Dissoziation der Quecksilbersalze festzustellen, um einen weiteren Einfluß derselben ersehen zu können. Um jedoch das vorher Gesagte ausführen zu können, ist die Kenntnis der Dissoziationskonstanten des Mercuro- und Mercurinitrates notwendig. Zu diesem Zwecke unternahm ich die im zweiten Kapitel angeführten Leitfähigkeitsmessungen.

Ich möchte jedoch an dieser Stelle noch zeigen, daß die Form der Mischkurve auch ohne Kenntnis der Dissoziationskonstanten leicht berechenbar ist, sobald die Konzentration der Nitrat-Ionen während einer Mischreihe als konstant angenommen werden kann, was ja schon bei verhältnismäßig geringer Salpetersäurekonzentration der Fall ist.

Nach dem Massenwirkungsgesetze gelten für die Dissoziation des Mercuro- resp. Mercurinitrates folgende Gleichungen:

1) $c_{\frac{Hg}{2}}^{++} \; c^2_{NO_3^-} = k_{Mercuri} \left(c_{\frac{Hg(NO_3)_2}{2}} - c_{\frac{Hg}{2}}^{++} \right)$

2) $c_{\frac{Hg_2}{2}}^{++} \; c^2_{NO_3} = k_{Mercuro} \left(c_{\frac{Hg_2(NO_3)_2}{2}} - c_{\frac{Hg_2}{2}}^{++} \right)$

2') $c_{Hg}^{+} \; c_{NO_3^-} = k_{Mercuro} \left(c_{HgNO_3} - c_{Hg}^{+} \right)$

In vorstehenden Formeln bedeuten $c_{\frac{Hg}{2}}^{++}$, $c_{\frac{Hg_2}{2}}^{++}$, c_{Hg}^{+} Die Quecksilberionenkonzentrationen in Aequivalenten, $c_{NO_3^-}$ die Nitrationenkonzentration, $c_{\frac{Hg(NO_3)_2}{2}}$ u. $c_{\frac{Hg_2(NO_3)_2}{2}}$ die Mercuri- resp. Mercuronitratkonzentration in Aequivalenten und $k_{Mercuro}$, $k_{Mercuri}$ schließlich die Dissoziationskonstanten des Mercuro- bezw. Mercurinitrates. Für die Dissoziation des Mercuronitrates wurden 2 Gleichungen

angeschrieben, da man beim Mercuronitrat entweder ein Monovalentes Mercuroin Hg^{+} (Gleichung 2') oder ein bivalentes Ion $\frac{Hg}{2}^{++}$ (Gleichung 2) annehmen kann. Löst man die Gleichung 1 nach $c_{\frac{Hg}{2}}^{++}$ auf, so ergibt sich folgender Ansatz:

$$c_{\frac{Hg}{2}}^{++} = c_{\frac{Hg(NO_3)_2}{2}} \cdot \frac{k_{Mercuri}}{k_{Mercuri} + c^2 NO_3^-}$$

Nun wurde aber angenommen, daß während einer Mischreihe die Nitrationenkonzentration $c_{NO_3^-}$ konstant sei, da $k_{Mercuri}$ selbstverständlich auch konstant ist, deshalb folgt, daß die Mercuriionenkonzentration des Lösung proportional der Mercurinitratkonzentration ist:

$$1) \quad c_{\frac{Hg}{2}}^{++} = \text{const.} \times c_{\frac{Hg(NO_3)_2}{2}}$$

Analog für die beiden anderen Gleichungen

$$2) \quad c_{\frac{Hg}{2}}^{++} = \text{const.} \times c_{\frac{Hg_2(NO_3)_2}{2}}$$

$$2') \quad c_{\frac{Hg}{2}}^{+} = \text{const.} \times c_{HgNO_3}$$

Nach der Nernst'schen Formel ist das Potential einer Mercuro-Mercurinitratlösung:

$$1) \quad P = P_0 + \frac{0{,}0577}{1} \log \frac{c^2_{\frac{Hg}{2}}^{++}}{c_{Hg_2}^{++}}$$

$$2) \quad P = P_0 + \frac{0{,}0577}{2} \log \frac{c_{\frac{Hg}{2}}^{++}}{c^2_{Hg}^{+}}$$

jenachdem man Ionen Hg_2^{++} oder Hg^{+} annimmt. Die Quecksilberionenkonzentrationen sind nach dem Vorhergehenden

proportional den entsprechenden Quecksilbernitratkonzentrationen. Daher läßt sich die Gestalt der logarithmischen Kurve berechnen, da die Konstanten auf die Gestalt resp. Neigung derselben keinen Einfluß haben, sondern nur deren absolute Lage bestimmen.

Diese Berechnung führte ich durch und trug die so erhaltenen Potentiale in derselben Weise wie die gemessenen auf (Kurvenblatt 1, oberer Teil). Bei Vergleich der so berechneten mit den gemessenen Kurven fällt sofort die Aehnlichkeit der nach Formel 1 berechneten Kurve mit der bei $\frac{4}{5}$ tel n Salpetersäurekonzentration auf: Beide sind bei geringer Mercuronitratkonzentration ziemlich stark gekrümmt, während der sonstige Verlauf ein annähernd gerader ist. Dies ist ein neuerlicher Beweis, daß dem Mercuroion die Formel Hg_2^{++} zukommt.

Dagegen sollte aber auch die Mischkurve bei 2 n Salpetersäurekonzentration dieselbe Gestalt und Neigung besitzen. Dies ist aber nicht der Fall, dieselbe ist im Gegenteil weniger geneigt, wenn auch die Gestalt sonst dieselbe ist. Die Salpetersäure hat also scheinbar noch einen anderen Einfluß auf das Potential einer Mercuro-Mercurinitratlösung: Sie sucht den Unterschied zwischen den Potentialen beider Lösungen zu verringern. Zum genaueren Studium dieses Einflusses unternahm ich eine Reihe von Messungen, die erst später genauer angegeben werden sollen.

Leitfähigkeit des Mercurinitrats.

Für die Potentialbestimmung ist die Kenntnis der Dissoziation des Mercurinitrates in verschieden konzentrierten Lösungen unbedingt erforderlich. Um diese Dissoziationsverhältnisse von Mercurinitratlösungen kennen zu lernen, unternahm ich Leitfähigkeitsmessungen solcher Lösungen. Es liegen jedoch in dieser Hinsicht beim Mer-

curinitrat außergewöhnliche Schwierigkeiten vor die darin bestehen, daß sich, wie schon früher erwähnt. das reine Salz in Wasser nicht glatt auflöst, sondern sich beim Lösen hydrolytisch spaltet, unter Bildung von basischen Salzen und freier Salpetersäure. Um die Bildung von basischen Salzen zu vermeiden, ist man daher gezwungen, der Lösung von vorneherein Salpetersäure hinzuzufügen. Die zu messende Lösung enthält also neben Mercurinitrat auch freie Salpetersäure, wodurch, da diese beiden verschieden stark dissoziierten Stoffe ein Ion gemeinschaftlich enthalten, eine Aenderung der Dissoziationsverhältnisse erfolgt; da die Salpetersäure der stärkere Elektrolyt ist, ergibt sich die Leitfähigkeit des Mercurinitrates nicht in einfacher Weise aus der Konzentration beider Stoffe, so daß die Berechnung, welcher Teil der Leitfähigkeit der Mercurinitrat-Salpetersäurelösung auf das Mercurinitrat trifft, mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist. Der eigentliche Zweck der Untersuchung, nämlich die Feststellung des Dissoziationsgrades kann aber nur dann mit einiger Genauigkeit erreicht werden, wenn die Leitfähigkeit des Mercurinitrats mit Sicherheit berechnet werden kann.

Vorerst unternahm ich, um einen Ueberblick über die in einer Mercurinitratsalpetersäurelösung herrschenden Verhältnisse zu gewinnen, orientierende Messungen Ich bestimmte die spesifische Leitfähigkeit von Mercurinitratsalpetersäurelösungen von bekannter Mercurinitrat- und Salpetersäurekonzentration und außerdem die zpezifische Leitfähigkeit von Salpetersäurelösungen derselben Konzentration. Auf diese Weise konnte ich die Leitfähigkeitsänderung einer Salpetersäurelösung durch Hinzufügen von Mercurinitrat feststellen.

Die Lösungen stellte ich in folgender Weise her: In einem Meßkolben füllte ich eine beiläufig abgewogene Menge festen Mercurinitrats, welches von der Firma »Kahlbaum« stammte, ein und fügte aus einer Bürette eine bestimmte Menge verdünnter Salpetersäure hinzu. Die Stärke der verwendeten Salpetersäure ermittelte ich vorher durch

Titration mit Natriumcarbonat Sodann füllte ich den Meßkolben mit destilliertem Wasser voll, schüttelte einige Zeit und goß hierauf die Lösung durch ein Filter in eine braune Glasflasche, in der die Lösung bis zum Gebrauche verwahrt blieb. Ich wartete jedoch nicht ab, bis sich die gesamte Menge des verwendeten festen Mercurinitrats gelöst hatte, sondern filtrierte nach längerem Schütteln von dem im Meßkolben ungelöst gebliebenen Teil ab. In der so erhaltenen Lösung wurde dann der Quecksilbergehalt elektroanalytisch bestimmt. Hierauf konnte die Bestimmung der Leitfähigkeit vorgenommen werden. Aus der bekannten Konzentration an Quecksilber- und Salpetersäure der Lösung mußte sich die dem Quecksilbernitrat zukommende Leitfähigkeit berechnen lassen.

Zu den Leitfähigkeitsmessungen verwendete ich die gewöhnlich benützte Anordnung. Die Temperatur betrug bei allen Leitfähigkeitsmessungen 25° C. Die Kapacität des Widerstandsgefäßes wurde mittels einer $\frac{1}{50}$tel n Kaliumchloridlösung bestimmt und von Zeit zu Zeit genau kontrolliert.

Folgende Tabellen enthalten die bei den Versuchen enthaltenen spezifischen Leitfähigkeiten.

$\frac{Hg(NO_3)_2}{2}$	HNO_3	spez. Leitf.
0,4 n	0,1 n	0,02199
0,2 n	0,1 n	0,0184
0,1 n	0,05 n	0,01035

HNO_3	spez. Leitf.
0,1 n	0,038
0,1 n	0,038
0,05 n	0,019

Bei Betrachtung der Tabellen fällt es sofort auf, daß die spezifischen Leitfähigkeiten der Salpetersäurelösungen allein größer sind, als die der Mercurinitratsalpetersäurelösungen von gleicher Salpetersäurekonzentration. Nun kann aber eine Verminderung der Leitfähigkeit einer Salpetersäurelösung durch Hinzufügen von Mercurinitrat sicher-

lich nicht in Folge der Aenderung der Dissoziationsverhältnisse der Mercurinitratsalpetersäurelösung erklärt werden, denn selbst wenn wir annehmen wollen, daß die Salpetersäure die Dissoziation des Mercurinitrats vollständig zurückdrängen würde, so müßte zum mindesten die Leitfähigkeit der Salpetersäurelösung unverändert bleiben. Daß aber das Mercurinitrat die Dissoziation der Salpetersäure so stark zurückdrängen soll, daß die gemischte Lösung noch schlechter leitet als die reine Salpersäure, ist direkt unmöglich, da bei der starken Dissoziation der Salpetersäure die verhältnismäßig geringe des Mercurinitrats einen wesentlichen Einfluß nicht ausübt. Es kann daher die spezifische Leitfähigkeit einer Mercurinitratsalpetersäurelösung höchstens gleich groß, aber nie kleiner sein als die einer Salpetersäurelösung allein, selbstverständlich bei gleicher Salpetersäurekonzentration in beiden Lösungen.

Zur Erklärung der angeführten Tatsache blieb keine andere Annahme übrig, als daß die Konzentration der Salpetersäure in den Mercurinitratsalpetersäurelösungen kleiner gewesen sei, als in den Salpetersäurelösungen allein; oder mit anderen Worten: es muß das feste Mercurinitrat bei seiner Auflösung eine gewisse Menge der Salpetersäure verbraucht haben. Das wäre aber nur dann der Fall, wenn das feste Mercurinitrat basische Salze enthält. In diesem Falle ist der Verbrauch von Salpetersäure beim Auflösen leicht verständlich, da ja die Ueberführung von Quecksilberoxyd in Quecksilbernitrat Salpetersäure erfordert. Ich untersuchte daraufhin das Ausgangsmaterial auf seinen Gehalt an Quecksilber, woraus sich der Gehalt an basischen Salzen berechnen läßt.

Zu dieser Bestimmung wurde eine abgewogene Menge des Salzes in Salpetersäure gelöst und das Quecksilber durch Elektrolyse gefällt. Es ergaben dabei 0,499 gr des Salzes eine Menge von 0,353 gr Quecksilber. Wäre das Salz reines Mercurinitrat, so entspäche 0,353 gr Quecksilber $0{,}353 \frac{324}{200}$ d. i. 0,572 gr Salz. Daraus folgt also, daß das verwendete Mercurinitrat basisch sein muß.

Aus dem erhaltenen Resultat läßt sich in folgender Weise die Zusammensetzung des angewendeten Mercurinitrates feststellen. Nehmen wir an, die Formel des basischen Nitrates, welches bei der Untersuchung vorliegt, sei: x $Hg(NO_3)_2$ y HgO, so wird:

$$x \cdot \frac{200}{324} + y \cdot \frac{200}{216} = 0{,}353; \qquad x + y = 0{,}499.$$

Aus diesen beiden Gleichungen berechnet sich $x = 0{,}365$ gr und $y = 0{,}133$ gr, d. h. 0,499 gr Salz enthalten 0,365 gr Mercurinitrat und 0,133 gr Mercurioxyd. Das käufliche Salz enthält daher $\frac{0{,}133}{0{,}499} \times 100 = 26{,}6\,\%$ Mercurioxyd oder $26{,}6 \times 16 : 216 = 1.97\,\%$ Oxydsauerstoff. Um also das vorhandene Präparat zur Ausführung der Messungen verwenden zu können, mußten pro 100 gr desselben $\frac{1{,}97 \times 2 \times 63}{16} = 15{,}5$ gr Salpetersäure zugesetzt werden, damit das neutrale Salz entsteht.

Wenn nun auch durch die Analyse die Ursache der beobachteten Abweichungen sehr einfach festgestellt wurde, so möchte ich doch noch an dieser Stelle einen strengen Beweis dafür erbringen, daß die spezifische Leitfähigkeit einer Salpetersäurelösung durch Hinzufügen von Mercurinitrat, bei den verwendeten Konzentrationen, nicht verkleinert werden kann.

Folgender Ausdruck stellt die spezifische Leitfähigkeit einer Mercurinitratsalpetersäurelösung dar.

I.) $$1000\,\pi = c_{\frac{Hg}{2}}^{++}\left(l_{\frac{Hg}{2}}^{++} + l_{NO_3}\right) + c_H^{+}\left(l_H^{+} + l_{NO_3}^{-}\right)$$

(Die Bedeutung der einzelnen Zeichen ist pag. 5 angeführt).

Es ist zu untersuchen, in welcher Weise sich obiger Ausdruck ändert, wenn die Quecksilbernitratkonzentration als variabel, die Salpetersäurekonzentration dagegen konstant angenommen wird. Zu diesem Zwecke differenziert man obigen Ausdruck partiell nach $c_{\frac{Hg}{2}}$ (der Mercurinitratkonzentration).

$$\text{I')}\quad 1000\frac{\partial\pi}{d\,c_{\frac{Hg}{2}}^{++}} = \frac{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}^{++}}{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}}\left(l_{\frac{Hg}{2}}^{++} + l_{NO_3^-}\right) + \frac{\partial\, c_{H^+}}{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}}\left(l_{H^+} + l_{NO_3^-}\right)$$

Ist der Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung positiv, so nimmt die Leitfähigkeit der Lösung mit steigender Mercurinitratkonzentration zu, ist derselbe dagegen negativ, so nimmt die spezifische Leitfähigkeit der Lösung ab.

Die partiellen Differenzialquozienten $\frac{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}^{++}}{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}}$ und $\frac{\partial\, c_{H^+}}{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}}$ erhält man durch Differenziation folgender, durch das Massenwirkungsgesetz gegebener Gleichungen nach $C_{\frac{Hg}{2}}$

$$\text{II.)}\quad c_{\frac{Hg}{2}}^{++}\left(c_{\frac{Hg}{2}}^{++} + c_{H^-}\right)^2 = k_1\left(c_{\frac{Hg}{2}} - c_{\frac{Hg}{2}}^{++}\right);$$

$$\text{III)}\quad c_{H^+}\left(c_{\frac{Hg}{2}}^{++} + c_{H^+}\right) = k_2\left(c_H - c_{H^+}\right).$$

Führt man die Differenziation durch, so erhält man folgende 2 Gleichungen:

$$\text{1.)}\quad 3\,c^2_{\frac{Hg}{2}}{}^{++}\frac{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}^{++}}{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}} + 4\,c_{H^+}c_{\frac{Hg}{2}}^{++}\frac{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}^{++}}{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}} + 2\,c^2_{Hg}{}^{++}\frac{\partial\, c_{H^+}}{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}}$$

$$+ c^2_{H^+}\frac{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}^{++}}{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}} + 2\,c_{H^+}c_{\frac{Hg}{2}}^{++}\frac{\partial\, c_{H^+}}{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}} = k_1 - k_1\frac{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}^{++}}{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}}$$

$$\text{2)}\quad c_{\frac{Hg}{2}}^{++}\frac{\partial\, c_{H^+}}{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}} + C_{H^+}\frac{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}^{++}}{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}} + 2\,c_{H^+}\frac{\partial\, c_{H^+}}{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}} = -\,k_2\frac{\partial\, c_{H^+}}{\partial\, c_{\frac{Hg}{2}}}$$

Aus diesen beiden Gleichungen können $\frac{\delta\, c^{++}_{\frac{Hg}{2}}}{\delta\, c_{\frac{Hg}{2}}}$ und $\frac{\delta\, c^{+}_{H}}{\delta\, c_{\frac{Hg}{2}}}$ berechnet werden. Es ergibt sich:

$$\frac{\delta\, c^{++}_{\frac{Hg}{2}}}{\delta\, c_{\frac{Hg}{2}}} = \frac{k_1 \left(c^{++}_{\frac{Hg}{2}} + 2\, c^{+}_{H} + k_2\right)}{\left(3\, c^{2\,++}_{\frac{Hg}{2}} + 4 c^{++}_{\frac{Hg}{2}} + c^{2\,+}_{H} + k_1\right)\left(c^{++}_{\frac{Hg}{2}} + 2\, c^{+}_{H} + k_2\right) - c^{+}_{H}\left(2\, c^{2\,++}_{\frac{Hg}{2}} + 2\, c^{++}_{\frac{Hg}{2}}\, c^{+}_{H}\right)}$$

$$\frac{\delta\, c^{+}_{H}}{\delta\, c_{\frac{Hg}{2}}} = \frac{k_1 c^{+}_{H}}{\left(3\, c^{2\,++}_{\frac{Hg}{2}} + 4 c^{++}_{\frac{Hg}{2}} c^{+}_{H} + c^{2\,+}_{H} + k_1\right)\left(c^{++}_{\frac{Hg}{2}} + 2 c^{+}_{H} + k_2\right) - c^{+}_{H}\left(2\, c^{2\,++}_{Hg} + 2\, c^{++}_{\frac{Hg}{2}}\, c^{+}_{H}\right)}$$

Durch Substitution obiger Ausdrücke in die Gleichung I' erhält man die Schlußgleichung:

$$1000 \cdot \frac{\delta\, H}{\delta\, \frac{Hg}{2}} = \frac{k_1 \left\{\left(l^{++}_{\frac{Hg}{2}} + l_{NO_3^-}\right)\left(c^{++}_{\frac{Hg}{2}} + 2 c^{+}_{H} + k_2\right) - \left(l^{+}_{H} + l_{NO_3^-}\right) c^{+}_{H}\right\}}{\left(3\, c^{2\,++}_{\frac{Hg}{2}} + 4 c^{++}_{\frac{Hg}{2}} c^{+}_{H} + c^{2\,+}_{H} + k_1\right)\left(c^{++}_{\frac{Hg}{2}} + 2 c^{+}_{H} + k_2\right) - c^{+}_{H}\left(2\, c^{2\,++}_{\frac{Hg}{2}} + 2\, c^{++}_{\frac{Hg}{2}} c^{+}_{H}\right)}$$

Das Vorzeichen dieses Bruches bestimmt nur der Zähler, da der Nenner desselben in jedem Falle positiv sein muß. (Selbstverständlich können $c^{++}_{\frac{Hg}{2}}$, c_H, k_1 und k_2 nur positive Zahlen bedeuten).

Die Aufgabe besteht also darin, das Vorzeichen nachstehenden Ausdruckes zu ermitteln

$$\left(\frac{l_{Hg}^{++}}{2}+l_{NO_3^-}\right)\left(\frac{c_{Hg}^{++}}{2}+2\,c_{H^+}+k_2\right)-\left(l_{H^+}+l_{NO_3^-}\right)c_{H^+}$$

Man formt den Ausdruck etwas um, indem man mit $\left(\frac{l_{Hg}^{++}}{2}+l_{NO_3^-}\right)$ dividiert und sodann die beiden Glieder, die c_{H^+} enthaltenen zusammenfaßt:

$$\frac{c_{Hg}^{++}}{2}+k_2+c_{H^+}\left(2-\frac{l_{H^+}+l_{NO_3^-}}{\frac{l_{Hg}^{++}}{2}+l_{NO_3^-}}\right)$$

Spezialisiert man obigen Ausdruck für eine Mercurinitrat-salpetersäurelösung, indem man für $\begin{cases} l_{H^+}=365;\ l_{NO_3^-}=76; \\ \frac{l_{Hg}^{++}}{2}=70; k_{HNO_3}=0{,}32; \end{cases}$ annimmt, so erhält man: $\frac{c_{Hg}^{++}}{2}+0{,}35-c_{H^+}$

Dieser Ausdruck ist positiv, falls $\frac{c_{Hg}^{++}}{2}+0{,}35>c_{H^+}$ ist. Ist die Quecksilberionenkonzentration der Lösung = 0, so darf die Wasserstoffionenkonzentration höchstens 0,35 n sein, damit obige Ungleichung erfüllt ist. Es kann also die Leitfähigkeit einer Salpetersäurelösung deren H^+-Konzentration geringer als 0,35 n ist, durch Hinzufügen von Mercurinitrat nicht verringert werden.

Die Lösungen, mit denen die folgenden Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen wurden, waren auf die früher beschriebene Weise hergestellt, nur mit dem Unterschiede daß die gesamte Menge des festen Mercurinitrats in Lösung gebracht wurde, da sonst eine unkontrollierbare Menge von Salpetersäure durch den zurückbleibenden Salzrückstand verbraucht worden wäre. Mit diesen Lösungen unternahm ich mehrere Leitfähigkeitsmessungen. Außerdem

wurden Lösungen verwendet, welche auf die Hälfte verdünnt waren, bezw. noch mehr Salpetersäure enthielten.

Die spezifische Leitfähigkeit des Mercurinitrats ermittelte ich vorerst einfach in der Weise, daß ich von der gesamten spezifischen Leitfähigkeit der Lösung jene der darin enthaltenen Salpetersäure abzog, ich vernachlässigte also die Verminderung der Leitfähigkeit der Salpetersäure infolge des in der Lösung vorhandenen Mercurinitrats. Die spezifische Leitfähigkeit der Salpetersäure bei bestimmter Konzentration konnte ich aus einer Kurve ersehen, die sich dadurch konstruieren ließ, daß einige Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen vorgenommen und sodann als Abscissen die Salpetersäurekonzentrationen, als Ordinaten die dazu gehörigen spezifischen Leitfähigkeiten aufgetragen wurden. Die äquivalente Leitfähigkeit des Mercurinitrates berechnete ich nach folgender Formel:

$$\text{äqu. Leitf.} = \frac{1000 \text{ spez. Leitf.}}{\%_0 \text{ äqu. Konzentration.}}$$

Die von 2 Lösungen gemessenen und auf vorstehende Weise berechneten Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	$\frac{Hg(NO_3)_2}{2}$	HNO_3	spezifische Leitfähigkeit			äquival. Leitfähigkeit des $Hg(NO_3)_2$
			gesamte	der Salpeters.	des $Hg(NO_3)_2$	
I. Lösung	0,0730	0,032	0,01622	0,0125	0,00372	51
	0,1460	0,064	0,03026	0,0250	0,00526	36
II. Lösung	0,1620	0,01325	0,01432	0,005	0,00932	57,5
	0,3240	0,0265	0,02557	0,0105	0,01507	46,5
	0,1620	0,1255	0,05249	0,048	0,0045	28

Die in obiger Tabelle enthaltenen Werte für die äquivalente Leitfähigkeit des Mercurinitrats schwanken zwischen

28, und 57½ und zwar sind dieselben bei kleiner Salpeterkonzentration der Lösung entsprechend größer als bei stärkerer Salpetersäurekonzentration. Dies muß der Fall, sein, da ja die Salpetersäure die Dissoziation des Mercurinitrats im Masse ihrer Stärke zurückdrängt. Die absoluten Größen der auf diese Weise erhaltenen äquivalenten Leitfähigkeiten des Mercurininitrats dürften annähernd stimmen. Nimmt man nämlich an, daß in einer Mercurinitratsalpetersäurelösung höchstens 40% des anwesenden Mercurinitrates[1]) dissoziiert ist, so würde bei einer Annahme von 146 für die Endleitfähigkeit des Mercurinitrats eine tatsächliche Leitfähigkeit von $146 \times 0{,}4 = 58{,}4$ reciproke Ohm ergeben. Hiemit stimmt der höchste, aus den Leitfähigkeitsmessungen berechnete Wert 57½ gut überein.

Die Kenntnis der äquivalenten Leitfähigkeit des Mercurinitrats allein genügt jedoch nicht, den Dissoziationsgrad desselben zu bestimmen. Falls die Ionenbeweglichkeit des Quecksilberions bekannt wäre, könnten wir den Dissoziationsgrad des Mercurinitrats, wenn auch nicht genau so doch annäherungsweise leicht bestimmen, da derselbe der Quotient aus der äquivalenten Leitfähigkeit des Mercurinitrats, die wir ja annäherungsweise früher berechnet haben und der Summe der Ionenbeweglichkeiten des Mercuri- und Nitrations ist. Nun ist aber die Ionenbeweglichkeit des Quecksilbers nicht bekannt, es konnte wenigstens kein Wert derselben in der Literatur gefunden werden. Deshalb schlug ich einen anderen Weg ein, der zugleich den Vorteil hatte, daß der Einfluß des in der Lösung vorhandenen Mercurinitrats leicht mit berücksichtigt werden konnte.

[1]) Die Jonenbeweglichkeit des Nitrations bei 25° ist 76, die des Quecksilberions kann etwa gleich der des Bleies 70 angenommen werden, die Summe ergibt also 146.

Das Verhalten einer Mercurinitratsalpetersäurelösung hinsichtlich der Dissoziationsverhältnisse wird durch folgende drei Gleichungen bestimmt:[1])

1.) $c_{\frac{Hg}{2}}^{++}\left(c_{\frac{Hg}{2}}^{++}+c_H^+\right)^2 = k_1\left(c_{\frac{Hg(NO_3)_2}{2}}-c_{\frac{Hg}{2}}^{++}\right)$

2.) $c_H^+\left(c_{\frac{Hg}{2}}^{++}+c_H^+\right)=k_2\left(c_{HNO_3}-c_H^+\right)$

3.) $1000\,\pi = c_{\frac{Hg}{2}}^{++}\left(l_{\frac{Hg}{2}}^{++}+l_{NO_3}\right)+c_H^+\left(l_H^++l_{NO_3}\right)$

Hiebei bezeichnen $c_{\frac{Hg}{2}}^{++}$ die Quecksilberionenkonzentration der Lösung, in Aequivalenten, c_H^+ die Wasserstoffionenkonzentrationen, $c_{\frac{Hg(NO_3)_2}{2}}$ die Mercurinitratkonzentration der Lösung ebenfalls in Aequivalenten angegeben und c_{HNO_3} die Salpetersäurekonzentration.
k_1 ist die Dissoziationskonstante des Mercurinitrats, k_2 jene der Salpetersäure, l_{Hg}^{++}, l_H^+ und l_{NO_3} sind die Ionenbeweglichkeiten eines Aequivalentes Mercuri- Wasserstoff- sowie Nitrat-Ionen und π schließlich die gesamte spezifische Leitfähigkeit der Lösung.

In diesen Gleichungen sind 2 Größen ohne weiteres bekannt: Die Konzentration des Mercurinitrats und der Salpetersäure, da sie sich aus der Zusammensetzung der

[1]) Nach dem Massenwirkungsgesetze sind die Ionenkonzentrationen einer Mercurinitratsalpetersäurelösung durch folgende 2 Gleichungen gegeben.

a) $c_{\frac{Hg}{2}}^{++} \cdot c_{NO_3^-}^2 = k_1\left(c_{\frac{Hg(NO_3)_2}{2}} - c_{\frac{Hg}{2}}^{++}\right)$

b) $c_{Hg}^{+} \cdot c_{NO_3^-} = k_2\left(c_{HNO_3} - c_H^+\right)$

Es ist aber $c_{NO_3^-} = c_H^+ + c_{\frac{Hg}{2}}^{++}$ durch Einsetzen dieses Ausdruckes für $c_{NO_3^-}$ in diesen beiden Gleichungen erhält man die im Texte angeführten Gleichungen 1 und 2.

Lösung ergeben. Ferner läßt sich durch die Messung die spezifische Leitfähigkeit der Lösung π bestimmen. Setzt man die Dissoziationskonstante der Salpetersäure k_2 sowie die Ionenbeweglichkeit des Wasserstoff- und Nitrations, l_{H^+} und $l_{NO_3^-}$, als bekannt voraus, so bleiben in den drei Gleichungen immer noch vier Unbekannte, nämlich $c_{\frac{Hg^{++}}{2}}$, c_{H^+}, k_1 und $l_{\frac{Hg^{++}}{2}}$. Um nun die drei Gleichungen auflösen zu können, muß man für eine dieser 4 Grössen einen bestimmten Wert annehmen. Selbstverständlich kann eine solche Annahme nicht für die Konzentration der Wasserstoff- oder der Mercuriionen gemacht werden, da diese von der verwendeten Mercurinitrat- und Salpetersäurekonzentration abhängt. Wohl aber läßt sich eine solche Annahme für die Dissoziationskonstante des Mercurinitrats oder die Ionenbeweglichkeit des Mercuriions machen, die ja voraussetzungsgemäß konstant sein sollen. Nimmt man also z. B. für die Dissoziationskonstante des Mercurinitrats k_1 einen bestimmten Zahlenwert an und führt mit seiner Hilfe die Rechnung bei allen gemessenen Lösungen durch, bei denen die Mercurinitrat- und Salpetersäurekonzentration variirten, so kann man die vierte Unbekannte, d. i. die Ionenbeweglichkeit des Mercuriions berechnen. Da diese Grösse aber eine Konstante sein soll, so müssen die erhaltenen Zahlenwerte miteinander übereinstimmen. Wäre dies aber nicht der Fall, so war der angenommene Zahlenwert der Wirklichkeit nicht entsprechend und es kann aus der Grösse der Differenz der berechneten Werte auf die Grösse des Fehlers bei der Annahme der Konstanten geschlossen werden.

Eine nummerische Auflösung der drei Gleichungen nach den drei Unbekannten läßt sich leider auf einfache Weise nicht durchführen, da die Gleichungen 1 und 2 solche höheren Grades sind. Dagegen führt die graphische Methode leicht zum Ziel Man berechnet mit Hilfe der Gleichungen 1 und 2 die Mercuri- und Wasserstoffionen-Konzentrationen, unter Annahme einer bestimmten Disso-

ziationskonstanten für das Mercurinitrat und trägt diese Werte in ein Diagramm ein, bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Mercurinitrat- und Salpetersäurekonzentration. Mit Hilfe dieser Kurven kann man dann die in den gemessenen Lösungen jeweils vorhandenen Mercuri- und Wasserstoffionenkonzentrationen ermitteln und indem man diese Grössen in die Gleichung 3 einsetzt, die Ionenbeweglichkeit des Mercuriions berechnen. Für die folgende Untersuchung der Potentiale von Quecksilbernitratlösungen war es notwendig, die Kurven, welche die Abhängigkeit der Ionenkonzentrationen von der Mercurinitrat- und Salpetersäurekonzentration in der Lösung darstellen, zu berechnen. Es ist jetzt auch leicht einzusehen, aus welchem Grunde es vorteilhaft ist, wohl für die Dissoziationskonstante des Mercurinitrats, nicht aber für die Ionenbeweglichkeit des Quecksilberions eine bestimmte Zahl anzunehmen; da ja die Berechnung dieser Kurven im obigen geschehen ist, während bei der Annahme eines Zahlenwertes für die Ionenbeweglichkeit des Mercuriions noch ein weiteres Kurvenfeld berechnet werden müßte.

Der Weg, den ich einschlug, um aus den Leitfähigkeitsmessungen einer Mercurinitratsalpetersäurelösung die in derselben herrschenden Quecksilberionenkonzentration zu finden war also folgender:

Es wurden für die Dissoziationskonstante des Mercurinitrats drei verschiedene Werte angenommen und damit die Kurve berechnet, welche die Abhängigkeit der Ionenkonzentrationen von den Mercurinitrat- und Salpetersäurekonzentrationen darstellen, worauf mit Hilfe dieser Kurven die in den Lösungen herrschenden Ionenkonzentrationen ermittelt wurden. Die so gefundenen Werte wurden in die Gleichung 3 eingesetzt und hieraus schließlich die Ionenbeweglichkeiten des Mercuriiones berechnet. Von diesen 3 Werten ergab sich einer als der wahrscheinlichste.

Im folgenden soll die Berechnungs- und Verwendungsweise der Kurven, welche die Abhängigkeit der Ionenkonzentrationen von der Mercurinitrat- und Salpetersäurekonzentration darstellen, gezeigt werden:

Da die Gleichungen 1 und 2 in Bezug auf die Ionenkonzentrationen höheren Grades sind und die Mercurinitrat- resp. Salpetersäurekonzentration dagegen nur in der ersten Potenz enthalten, so ist es angezeigt, für die Berechnung die Ionenkonzentrationen anzunehmen und damit die entsprechenden Mercurinitrat- resp. Salpetersäurekonzentrationen zu berechnen. Um ein Kurvenfeld zu erhalten, verfuhr ich folgendermassen: Ich nahm die Mercuriionenkonzentration zuerst 0,02 n an, die Wasserstoffionenkonzentration dagegen von 0,0 bis 0,09 n ansteigend und berechnete die zu je einer Wasserstoffionenkonzentration gehörigen Werte von $\frac{c_{Hg(NO_3)_2}}{2}$ resp. c_{HNO_3}. Die so berechneten Werte trug ich in das Kurvenblatt ein und zwar die Wasserstoffionenkonzentrationen auf der Abscisse, während als positive Ordinaten die berechneten Mercurinitratkonzentrationen aufgetragen sind. Ergänzt man die Punkte zu einer Kurve, so stellt dieselbe die Abhängigkeit der Mercurinitratkonzentration von der Wasserstoffionenkonzentration dar, wobei die Quecksilberionenkonzentration der Lösung stets 0,02 ist. Um den Zusammenhang zwischen der Wasserstoffionenkonzentration und Salpetersäurekonzentration zu finden, trug ich als negative Ordinaten die berechneten Salpetersäurekonzentrationen auf. Auch diese Kurve gilt für eine 0,02 n Quecksilberionenkonzentration. In derselben Weise berechnete ich die einer 0,04 n Quecksilberionenkonzentration entsprechenden 2 Kurven und so fort, bis $\frac{c_{Hg}^{++}}{2} = 0{,}14$ n. Außerdem wurde noch im unteren Teile des Kurvenblattes (2) die Dissoziationskurve der Salpetersäure eingetragen. Dieses so erhaltene Kurvenfeld kann nun verwendet werden um bei gegebener Mercurinitrat- und Salpetersäurekonzentration der Lösung die entsprechenden Ionenkonzentrationen zu ermitteln. Zuerst bestimmt man, vermittels der im unteren Teile des Kurvenblattes gelegenen Dissoziationskurve der Salpetersäure, die zur gegebenen Salpetersäurekonzentration der Lösung gehörige Wasserstoffionenkonzentration der-

selben. Die so gefundene Wasserstoffionenkonzentration und die gegebene Mercurinitratkonzentration der Lösung bestimmen einen Punkt im oberen Teile des Kurvenblattes und somit die Quecksilberionenkonzentration, die ja zwischen den Konzentrationen der beiden benachbarten Kurven liegen muß und durch Interpolation genügend genau erhalten werden kann.

Bis hierher wurde der Einfluß der Quecksilberionen auf die Dissoziation der Salpetersäure vernachlässigt. Derselbe kann jedoch jetzt leicht berücksichtigt werden. Da die Quecksilberionenkonzentration der Lösung bekannt ist, kann man die genaue Wasserstoffionenkonzentration der Lösung finden, indem man zur Bestimmung derselben nicht die Dissoziationskurve der reinen Salpetersäure, sondern diejenige Kurve verwendet, die der vorhin bestimmten Mercuriionenkonzentration der Lösung entspricht. Sodann muß man noch die Quecksilberionenkonzentration der Lösung korrigieren, da ja die Wasserstoffionenkonzentration etwas geändert wurde. Damit ist also die Aufgabe die Ionenkonzentrationen einer salpetersauren Mercurinitratlösung aus den Leitfähigkeitsmessungen mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, ihrer Lösung zugeführt.

Zur Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen ist es vorteilhaft den Begriff der »korrigierten Salpetersäure« einzuführen Es sei damit die Salpetersäurekonzentration verstanden, welche der tatsächlich in der Lösung herrschenden Wasserstoffionenkonzentration entspricht, die durchaus nicht aus der in der Mercurinitratlösung vorhandenen Menge Salpetersäure berechnet werden kann, da die Nitrationen dieses Salzes eine Dissoziationsveränderung der Säure herbeiführen. Zieht man aber von der Leitfähigkeit der salpetersauren Mercurinitratlösung die der korrigierten Salpetersäure entsprechende Leitfähigkeit ab, so ergibt sich ohne weiteres die Leitfähigkeit des Mercurinitrates.

Im folgenden Beispiel soll der Gang der Rechnungen zur Auswertung einer Leitfähigkeitsmessung gezeigt werden:

Die Salpetersäurekonzentration sei 0,064 n, die Mercurinitratkonzentration hingegen 0,146 n und die spezifische Leitfähigkeit der Lösung = 0,03026 rez. Ohm.

Aus dem Kurvenblatt (Punkt d) ergibt sich, daß unter diesen Bedingungen die ungefähre Mercuriionenkonzentration 0,09 n ist.

Die korrigierte Salpetersäure erfahren wir aus dem unteren Teile des Kurvenblattes in folgender Weise:

Der angewandten 0,064 n Salpetersäure entspricht eine Wasserstoffionenkonzentration von 0,055 n (Punkt a) welche durch die 0,06 n Nitrationen des Mercurinitrates auf 0,051 n (Punkt b) zurückgedrängt werden. Daraus ergibt sich also die Konzentration der korrigierten Salpetersäure zu 0,059 n (Punkt c).

Da die spezifische Leitfähigkeit dieser 0,059 n korrigierten Salpetersäure 0,0233 rez. Ohm ist, so ergibt sich die spezifische Leitfähigkeit des Mercurinitrates zu 0,03026 — 0,0233 = 0,00696 rez. Ohm.

Aus der Wasserstoffionenkonzentration und der Mercurinitratkonzentration läßt sich außerdem noch die genaue Mercuriionenkonzentration der Lösung zu 0,056 n (Punkt e der oberen Kurve) bestimmen.

Die äquivalente Endleitfähigkeit des Mercurinitrats ist sonach $\frac{0{,}00696}{0{,}056} \times 1000 = 125.$

Auf die vorstehend erläuterte Weise berechnete ich aus den auf Seite 15 angeführten Leitfähigkeitsmessungen salpetersaurer Mercurinitratlösungen, die jeder gemessenen Lösung entsprechende äquivalente Endleitfähigkeit des Mercurinitrates, welche Werte natürlich bei der Wirklichkeit entsprechender Annahme der Dissoziationskonstanten der Salpetersäure und des Mercurinitrats, mit einander übereinstimmen sollen.

Das Kurvenfeld (Kurvenblatt 2) mit Hilfe dessen ich die Berechnungen durchführte, erhielt ich bei Annahme folgender Werte für die Dissoziationskonstanten der Salpetersäure und des Mercurinitrats:

$$k_{HNO_3} = 0{,}32; \qquad k_{\frac{Hg(NO_3)_2}{2}} = 0{,}0043.$$

Nachstehende Tabellen enthalten die berechneten äquivalenten Endleitfähigkeiten des Mercurinitrats und zwar ist

bei der ersten Tabelle die Berechnung unter Vernachlässigung der Leitfähigkeitsverminderung der Salpetersäure in Folge der Nitrationen des Mercurinitrats durchgeführt, während bei der zweiten Tabelle zur Berechnung die Leitfähigkeit der korrigierten Salpetersäure verwendet wurde.

a. Äquivalente Endleitfähigkeit des $Hg(NO_3)_2$ uach der einfachen Methode berechnet:

	Mercuri-nitrat	Salpeter-säure	spezifische Leitfähigkeit der Lösung	spezifische Leitfähigkeit der HNO_3	spezifische Leitfähigkeit des $\frac{Hg(NO_3)_2}{2}$	Mercuri-Ionen-Konzentration	Äquival. Endleitf. des $\frac{Hg(NO_3)_2}{2}$
I. Lösung	0,0730 n	0,032 n	0,01622	0,0125	0,00372	0,045 n	82,5
	0,1460 n	0,064 n	0,03026	0,0250	0,00526	0,054 n	97,5
II. Lösung	0,1620 n	0,01325	0,01432	0,0050	0,00932	0,090 n	104,0
	0,3240 n	0,0265	0,02557	0,0105	0,01507	0,120 n	125,0
	0,1620 n	0,1225	0,05249	0,0480	0,0045	0,0374	120,0

b. Desgleichen nach der genaueren Methode:

	Mercuri-nitrat-Konzentr.	Salpeter-säurs-Konzentr.	spezifische Leitfähigkeit der Lösung	spezifische Leitfähigkeit der korrigierten HNO_3	spezifische Leitfähigkeit des Mercuri-nitrates	Mercuri-Ionen-Konzentration	Äquival. Endleitf. d. r $\frac{Hg(NO_3)_2}{2}$
I. Lösung	0,0730 n	0,029 n	0,01622	0,011	0,00522	0,046n	114
	0,1460 n	0,059 n	0,03026	0,0233	0,00696	0,056n	124,5
II. Lösung	0,1620 n	0,011 n	0,01432	0,00425	0,0101	0,092n	110,0
	0,3240 n	0,0225n	0,02557	0,009	0,01657	0,124n	133,5
	0,1620 n	0,122 n	0,05249	0,047	0,0055	0,038n	144,5

Wie vorauszusehen liefert die genauere Methode bessere Resultate, die Differenzen der in der letzten Kolonne stehenden Zahlen sind geringer, betragen aber immerhin noch bis etwa 20%. Dies kommt jedoch davon her, daß die spezifischen Leitfähigkeiten der Salpetersäure erheblich grösser als die des Mercurinitrats sind, also eine geringe Änderung des Leitfähigkeitswertes der Salpetersäure den Leitfähigkeitswert des Mercurinitrats schon in bedeutendem Maße beeinflußt. Es läßt sich auch ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeiten beider Stoffe und der Differenz der für die äquivalente Endleitfähigkeit des Mercurinitrats berechneten Werte feststellen, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

	Verhältnis zwischen der spezifischen Leitfähigkeit der Salpetersäure und des Mercurinitrats	Differenz zwischen der äquivalenten Endleitfähigkeit des jeweiligen und des ersten Wertes.
II. Lösung I.	2,1	+0
	3,3	+10,5
	4,2	—4,0
	5,4	+19,5
	8,5	+30,5

Je grösser die spezifische Leitfähigkeit der Salpetersäure im Verhältnis zu der des Mercurinitrats wird, desto grösser ist die Abweichung der berechneten äquivalenten Endleitfähigkeit

Aus dem oben angeführten Grunde lassen sich aber bessere Resultate über die Endleitfähigkeit des Mercurinitrats wohl kaum erreichen.

Da jedoch die Werte für die Endleitfähigkeit des Mercurinitrats höchstens 20% von einander abweichen, so

dürfte das mit den oben angeführten Dissoziationskonstanten berechnete Kurvenfeld wohl ein annähernd richtiges Bild der Dissoziationsverhältnisse einer Mercurinitratsalpetersäurelösung darstellen. Nachdem sich auf diese Weise die Dissoziationsverhältnisse einer salpetersauren Mercurinitratlösung leicht ermitteln lassen, konnte ich die Potentialmessungen einer Mercuro-Mercurinitratlösung im Zusammenhang mit den, in der gemessenen Lösung herrschenden Quecksilber- und Wasserstoffionenkonzentrationen, die ja für das Potential allein maßgebend sind, setzen. Allerdings ist hiebei Voraussetzung, daß die Dissoziationsverhältnisse des Mercuro- und des Mercurinitrats annähernd dieselben sind. Bei etwa gleicher Konzentration beider Salze dürfte dies jedoch mit genügender Genauigkeit der Fall sein.

Potentialmessungen äquimolekularer Mischungen von Mercuro- und Mercurinitrat.

Die Lösungen, welche ich zu den folgenden Potentialmessungen verwendete, enthielten also entsprechend der obigen Darlegung immer 50% Mercuro und 50% Mercurinitrat, dagegen variierten sowohl die Salpetersäure, als auch die gesamte Quecksilberkonzentration. Die Lösungen, wurden in derselben Weise wie früher zubereitet, nur wurde noch berücksichtigt, daß das feste Mercurinitrat beim Auflösen Salpetersäure verbraucht.

In folgender Tabelle sind die gemessenen Potentialwerte zusammengestellt:

Gesamte Quecksilber-Konzentration.	Konzentration der Salpetersäure.			
	0,007 n	0,04 n	0,25 n	1,00 n
0,08 n	-1,132 Volt	-1,112 Volt	-1,086 Volt	-1.052 Volt
0,16 n	—	-1,1215 »	-1,092 »	-1,061 »
0,32 n	—	-1,129 »	-1,102 »	—

Diese Potentialwerte trug ich folgendermaßen als Kurven auf: Die Abscissen sind die Salpetersäurekonzentrationen, die Ordinaten die Potentiale. Diejenigen Punkte, die derselben Quecksilberkonzentration entsprechen, sind mit einander verbunden, auf diese Weise erhielt ich drei Kurven, welche den angewandten drei Quecksilberkonzentrationen entsprachen. Dieselben zeigen einen regelmäßigen parallelen Verlauf, der stärksten Quecksilberkonzentration entpricht bei gleicher Salpetersäurekonzentration das negativste Potential. Mit steigender Salpetersäurekonzentration wird das Potential positiver.

Mit Hilfe der bei den Leitfähigkeitsmessungen berechneten Kurven ist man im Stande, von den Quecksilbernitrat- und Salpetersäurekonzentrationen zu den entsprechenden Ionenkonzentrationen überzugehen, soferne man die Dissoziation des Mercuronitrats gleich dem des Mercurinitrats setzt, was ja bei gleicher Konzentration beider Salze annähernd der Fall sein wird. Am wichtigsten sind diejenigen Potentialkurven, bei welchen die Quecksilberionenkonzentration konstant ist. Dieselben sind selbstverständlich weniger geneigt, als die gemessenen Kurven, bei denen die Quecksilbernitratkonzentration konstant war. In Figur 2 (Kurvenblatt 3) sind 3 derartige Potentialkurven eingetragen, dieselben entsprechen einer 0,06; 0,04; 0,02 n Quecksilberionenkonzentration. Dieselben sollten gerade parallel zur Abscisse sein, da die Dissoziationsänderung durch Hinzufügen von Salpetersäure bei denselben schon berücksichtigt ist. Außerdem sind diese Potentialänderungen viel zu groß, als daß dieselben mittels der Verschiedenheit der Dissoziation beider Salze erklärt werden könnten. Daher scheint ein weiterer Einfluß der Salpetersäure auf das Potential einer Mercuro Mercurinitratlösung tatsächlich zu existieren. Derselbe äußert sich darin, daß das Potential mit zunehmender Säurekonzentration immer positiver wird. Die aus den Messungen berechnete Potentialkurve suchte ich nun gesetzmäßig festzulegen.

$$\text{Die Mischkurve } P_{zw} = \frac{\frac{c^{++}_{Hg}}{2} P_{Hg} + c^{+}_{H} P_{H}}{\frac{c^{++}_{Hg}}{2} + c^{+}_{H}}$$

besitzt einen ähnlichen Verlauf, bei geringer Säurekonzentration ist dieselbe steiler als bei höherer. In derselben bedeutet P_{Hg} das Quecksilberpotential bei der Säurekonzentration O, P_H das gedachte Säurepotential und P_{zw} das gemessene Potential, welches vorteilhaft als Zwischenpotential bezeichnet werden kann, da es ja zwischen dem negativeren Quecksilber und dem positiveren Säurepotential liegt. Die Potentialänderungen sind aber zu klein und der gemessene Bereich zu wenig umfangreich, um die Richtigkeit dieses Gesetzes mit Sicherheit feststellen zu können, dagegen gelangte ich auf theoretischem Wege zu einem ähnlichen Gesetze.

Versuch einer Erklärung des Zwischenpotentiales auf thermodynamisch-kinetischer Grundlage.

1) Aufstellung einer Annäherungsformel für das Zwischenpotential.

Das Potential ist bestimmt durch die maximale Arbeit, die ein Potential bildender Vorgang isotherm zu liefern imstande ist. Besteht dieser Vorgang nur aus einer Reaktion, so kann das hiebei auftretende Potential leicht aus den Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Stoffe berechnet werden. Können jedoch gleichzeitig mehrere Potential bildende Reaktionen stattfinden, so ist das Potential nicht sofort berechenbar, da es nicht bekannt ist, welchen Anteil die einzelnen Stoffe an der gesamten Arbeit haben. Führt man beispielsweise 2 Mol. Mercurionen in Mercuroionen über, wobei die Elektrizitätsmenge 2 F benötigt wird, so ist die hiebei gewonnene maximale

Arbeit $RT\left(\lg \frac{C^{2\,++}_{Hg}}{c^{2\,++}_{Hg}} - \lg \frac{C^{++}_{Hg_2}}{c^{++}_{Hg_2}}\right)$ (die kleinen c bedeuten die Gleichgewichtskonzentrationen). Beim Wasserstoff wird die gewonnene Arbeit analog $RT\left(\lg \frac{C^{2\,+}_{H}}{c^{2\,+}_{H}} - \lg \frac{C_{H_2}}{c_{H_2}}\right)$

Falls sich nun aber in der Lösung sowohl Quecksilber- als auch Wasserstoffionen befinden, können beide Vorgänge gleichzeitig stattfinden. Geht durch die Lösung die Elektrizitätsmenge 2 F, so werden (n) gr Ionen Mercuri- in Mercuro- und (1—n) gr Wasserstoffionen in Wasserstoff übergeführt. Ueber die Größe von n ist vorläufig nichts bekannt.

Die maximale Arbeit, die bei diesem Prozesse gewonnen werden kann, ist:

$$A\,max = RT\left(n \lg \frac{C^{2\,++}_{\frac{Hg}{2}}}{c^{2\,++}_{\frac{Hg}{2}}} \cdot \frac{c^{++}_{\frac{Hg_2}{2}}}{C^{++}_{\frac{Hg_2}{2}}} + (1-n) \lg \frac{C^{2\,+}_{H}}{c^{2\,+}_{H}} \cdot \frac{c_{H_2}}{C_{H_2}}\right)$$

$\frac{RT}{2F} \cdot \lg \frac{C^{2\,++}_{\frac{Hg}{2}}}{c^{++}_{\frac{Hg}{2}}} \cdot \frac{c^{++}_{\frac{Hg_2}{2}}}{C^{++}_{\frac{Hg_2}{2}}}$ ist aber nichts anderes, als das reine Quecksilberpotential und demgemäß der zweite logarithmische Ausdruck: das Säurepotential. Da weiters A max $= P_{zw.} \times 2\,F$ ist, so kann man für das Zwischenpotential folgende Formel schreiben:

$$P_{zw} = n\,P_{Hg} + (1-n)\,P_{H} \quad ^{1})$$

---

[1]) Bisher wurde angenommen, daß nur dann Gleichgewicht herrscht, sobald alle Potentiale gleich sind. Ein strenger Beweis hierfür läßt sich meiner Ansicht nach nicht erbringen, im Gegenteil, deutet die experimentell erwiesene Verschiedenheit des Mercuri-Mercuropotentiales bei wechselnder Säurekonzentration darauf hin, daß diese Annahme nicht in allen Fällen tatsächlich zutrifft. Falls beide Potentiale einander gleich sind, ist selbstverständlich die Größe von n für das gemessene Potential belanglos.

Um die Formel für das Zwischenpotential verwerten zu können, ist es notwendig, die Größe von n zu bestimmen. An einer Platinelektrode in einer Mercuri-Mercuronitrat-salpetersäurelösung können folgende Reaktionen stattfinden:

$$1)\ 2\,\overset{++}{Hg} = \overset{++}{Hg_2} + 2\oplus; \qquad 2)\ 2\,\overset{+}{H} = H_2 + 2\oplus$$

$$3)\ 2\,\overset{++}{Hg} + H_2 = \overset{++}{Hg_2} + 2\,\overset{+}{H}$$

Nimmt man an, daß diese drei Reaktionen nach dem Massenwirkungsgesetze verlaufen, so wird das Verhältnis der Anteile beider Reaktionen an der Potentialbildung:

$$\frac{n}{1-n.} = k\,\frac{c^2_{\frac{\overset{++}{Hg}}{2}}}{c^2_{\overset{+}{H}}}$$

Hieraus berechnen sich

$$n = \frac{k\,c^2_{\frac{\overset{++}{Hg}}{2}}}{k\,c^2_{\frac{\overset{++}{Hg}}{2}} + c^2_{\overset{+}{H}}} \text{ und } (1-n) = \frac{c^2_{\overset{+}{H}}}{k\,c^2_{\frac{\overset{++}{Hg}}{2}} + c^2_{\overset{+}{H}}}$$

Führt man diese Werte in die Formel für das Zwischenpotential ein, so erhält man die Schlußformel:

$$1)\ P\,zw. = \frac{k\,c^2_{\frac{\overset{++}{Hg}}{2}}\,P_{Hg} + c^2_{\overset{+}{H}}\,P_H}{k\,c^2_{\frac{\overset{++}{Hg}}{2}} + c^2_{\overset{+}{H}}}$$

außerdem gilt noch folgende Gleichung (Reaktionsgleichung 3)

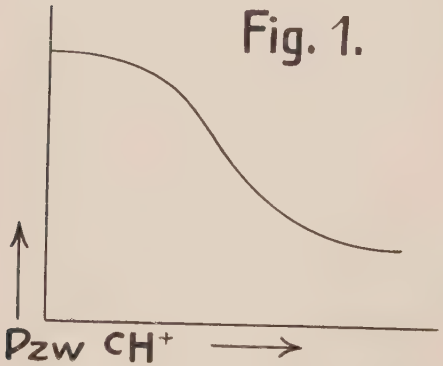
$$2)\ c^2_{\frac{\overset{++}{Hg}}{2}}\,c_{H_2} = k\,c_{\frac{\overset{++}{Hg_2}}{2}}\,c^2_{\overset{+}{H}}$$

2) Diskussion obiger Formeln und Vergleich mit den experimentellen Messungen:

1. Zunächst will ich die gesamte Quecksilberkonzentration und das Verhältnis Mercuro-Mercuriionen als konstant annehmen und den Verlauf des Zwischenpotentiales berechnen.

$\frac{c_{Hg}^{++}}{2}$, $\frac{c_{Hg_2}^{++}}{2}$ und somit auch P_{Hg}

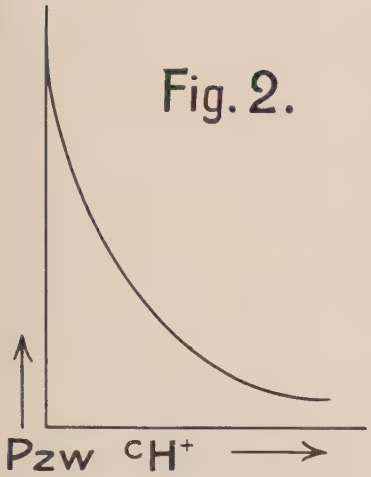
sind also konstant. Nach Formel 2 muss aber auch $\frac{c_H^{2+}}{c_{H_2}}$ und somit auch P_H konstant bleiben. In der Formel 1 für das Zwischenpotential ist daher c_H^+ die einzige Variable. Der Verlauf der Potentialkurve bei steigender Wasserstoffionenkonzentration stellt sich also folgendermaßen dar (Fig. 1): Zuerst ändert sich das Potential mit zunehmender Säurekonzentration fast garnicht, nimmt aber bei stärkerer Wasserstoffionenkonzentration stark ab, um endlich bei hoher Säurekonzentration wieder annähernd konstant zu bleiben.



Wie schon früher erwähnt, stellte ich empirisch den Potentialverlauf durch folgende Formel dar:

$$P_{zw} = \frac{\frac{c_{Hg}^{++}}{2} P_{Hg} + c_H^+ P_H}{\frac{c_{Hg}^{++}}{2} + c_H^+}$$

In dieser Formel tritt die Wasserstoffionenkonzentration in der ersten Potenz auf. Dieser Potentialverlauf unterscheidet sich von den vorigen dadurch, daß bei der Wasserstoffionenkonzentration O die Abnahme des Potentiales am größten ist (Fig. 2). Nun ist aber die Neigung der beim Quecksilber gemessenen Potentialkurve bei der geringsten verwendeten Salpetersäurekonzentration am stärksten. Es



ist jedoch zu bedenken, daß es beim Quecksilber nicht möglich ist, den Kurvenzug vollständig zu messen, da ja in den Lösungen immer Wasserstoffionen in bedeutendem Masse vorhanden sind. Im gemessenen Teile sind aber die Potentialänderungen zu gering, um einen sicheren Schluß auf die Art des Mischungsgesetzes ziehen zu können.

Dagegen scheinen Potentialmessungen von »Freden hagen« die Richtigkeit der auf theoretischem Wege aufgestellten Formel zu bestätigen. Derselbe benützte als Lösung 0,01 n, 50% Ferro, 50% Ferricyanidlösungen mit Zusätzen von Schwefel- und Essigsäure.

Lösungsmittel	Wasser	Schwefelsäure		Essigsäure	
		0,01 n	0,1 n	0,1 n	1,0 n
Potential	0,189 Volt	0,199 Volt	0,298 Volt	0,187 Volt	0,199 Volt

Während bei der starken Schwefelsäure bei den angewandten Konzentrationen kein Wendepunkt zu ersehen ist, tritt diese Erscheinung bei der viel schwächeren Essigsäure hervor. Bei 0,1 n Essigsäure ist das Potential fast gleich dem in Wasser (sogar etwas negativer) um sodann bei 1,0 n Essigsäure stark positiv zu werden.

2. Das Verhältnis Mercuro-Mercuriionen bleibt konstant, die gesamte Quecksilbernitratkonzentration wird geändert:

Nimmt die Quecksilbernitratkonzentration um das n-fache zu, so wird das Potential um $\frac{0{,}0577}{2} \times$ log. n negativer; nach Gleichung 2 muß sich aber auch das Wasserstoffpotential um den gleichen Betrag ändern. Es

kann daher die Zwischenpotentialformel bei n-facher Quecksilberkonzentration folgendermassen geschrieben werden:

$$(\text{Pzw})\,n\,c_{\frac{Hg}{2}}^{++} = \frac{k\left\{n^2 c^2_{\frac{Hg}{2}}^{++}\right\}\left\{P_H + \frac{0{,}0577}{2}\log.n\right\} + c^2_H{}^{+}\left\{P_H + \frac{0{,}0577}{2}\log.n\right\}}{k\left\{n^2\,c^2_{\frac{Hg}{2}}^{++}\right\} + c^2_H{}^{+}}$$

oder vereinfacht:

$$(\text{Pzw})\,\text{für}\,n\,c_{\frac{Hg}{2}}^{++} = \frac{k\left\{n^2 c^2_{\frac{Hg}{2}}^{++}\right\} P_{Hg} + c^2_H{}^{+} P_H}{k\left\{n^2\,c^2_{\frac{Hg}{2}}^{++}\right\} + c^2_H{}^{+}} + \frac{0{,}0577}{2}\log.\,n$$

Dividiert man den Zähler und den Nenner des ersten Bruches durch n^2; so erhält man:

$$(\text{Pzw})\,\text{für}\,n\,c_{\frac{Hg}{2}}^{++} = \frac{k\,c^2_{\frac{Hg}{2}}^{++} P_{Hg} + \left(\frac{c_H^{+}}{n}\right)^2 P_H}{k\,c^2_{\frac{Hg}{2}}^{++} + \left(\frac{c_H^{+}}{n}\right)^2} + \frac{0{,}0577}{2}\log.\,n$$

Mittels der letzten Formel ist man imstande, alle Zwischenpotentialkurven bei einem bestimmten Verhältnis $\frac{\text{Mercuri}}{\text{Mercuro}}$ Ionen zu berechnen, falls eine der Kurven experimentell gemessen ist. Dieselbe sagt nämlich folgendes aus: Das Zwischenpotential bei n-facher Quecksilbernitratkonzentration ist bei einer gegebenen Wasserstoffionenkonzentration die Summe aus: erstens dem gemessenen Zwischenpotential bei 1 n-facher Wasserstoffionenkonzentration und zweitens dem Ausdruck $\frac{0{,}0577}{2} \times \log.\,n.$

Diese theoretische Beziehung ist bei den experimentell bestimmten Zwischenpotentialkurven tatsächlich gut erfüllt. In Fig. 2 Kurvenblatt 3, sind die aus den Potentialmessungen bestimmten Teile der Zwischenpotentialkurven in vergrößertem Maßstabe aufgetragen. Dem Punkte a) der Zwischenpotentialkurve für 0,02 n Quecksilberionenkonzentration, welcher eine 0,011 n Wasserstoffionenkonzentration besitzt, entspricht ein Punkt b), der Zwischen-

potentialkurve für 0,04 n Quecksilberionenkonzentration, welcher die doppelte (also 0,022 n) Wasserstoffionenkonzentration besitzt und außerdem um $\frac{0{,}0577}{2} \times \log. 2 = 0{,}0087$ Volt negativer liegen muß. Tatsächlich paßt dieser berechnete Punkt sehr gut in der, aus den experimentellen Messungen ermittelten Zwischenpotentialkurve für eine 0,04 n Quecksilberionenkonzentration.

3. Die gesamte Quecksilbernitratmenge sowie die Salpetersäurekonzentration ist konstant, das Verhältnis Mercuro- zu Mercuriionen variiert.

Nach Formel 2 muß die Aenderung des Mercuro-Mercuripotentiales immer gleich der des Wasserstoffpotentiales sein. Daher kann die Formel für das Zwischenpotential folgendermaßen geschrieben werden:

$$P_{zw} = \frac{k\, c^2_{\frac{Hg}{2}^{++}} P_{Hg} + c^2_{H^+} P_H}{k\, c^2_{\frac{Hg}{2}^{++}} + c^2_{H^+}} + \frac{0{,}0577}{2} \log \frac{c^2_{\frac{Hg}{2}^{++}}}{c_{\frac{Hg_2}{2}^{++}}}$$

wobei P_{Hg} das Mercuri-Mercuropotential bei gleicher Mercuri- und Mercuroionenkonzentration bei gegebener Quecksilbernitratkonzentration bedeutet, P_H ist das Wasserstoffpotential, welches dem vorstehend angeführten Mercuri-Mercuropotential entspricht. Diese 2 Potentiale sind daher während einer Mischungsreihe konstant.

Der zweite Summand in obiger Formel ist nichts anderes als der variable Ausdruck der gewöhnlichen Potentialformel. Ist also der erste Ausdruck konstant, so muß die Form der Zwischenpotentialkurve gleich der theoretisch berechneten sein. (Kurvenblatt 1, Fig. 1).

Derselbe ist aber um so größer, je höher die Mercurionenkonzentration ist, also bei steigendem Prozentsatz an Mercuriionen wird die Konstante der Potentialformel negativer. Die gemessenen Zwischenpotentialkurven müssen also steiler als die theoretisch berechneten sein, mit steigen-

der Säurekonzentration zwar flacher werden, nie aber die Neigung der berechneten Mischkurve erreichen.

Tatsächlich ist die bei $\frac{1}{5}$ n Salpetersäurekonzentration gemessene Mischkurve etwas steiler als die berechnete (Kurvenblatt 1, Fig. 2). Dagegen ist die bei 2 n Salpetersäurekonzentration gemessene Mischkurve etwas zu flach, das aufgestellte Gesetz ist aber nur bei nicht allzu großem Unterschied der einzelnen Ionenkonzentrationen richtig.

Potentialmessungen von Quecksilbersalzen mit anderem Anion.

In der früher entwickelten Zwischenpotentialformel sind nur das Verhältnis Mercuri-Mercuro-Ionen, sowie die Wasserstoff- und Mercuriionenkonzentration als Variable enthalten. Es ist daher in derselben ein direkter Einfluß des Anions auf die Potentialbildung nicht angenommen. Um nun zu untersuchen, ob diese Annahme berechtigt sei, unternahm ich Potentialmessungen mit Quecksilbersalzen, die ein anderes Anion besaßen und zwar benützte ich zuerst zu den Potentialmessungen Quecksilberperchloratlösungen. Quecksilberperchlorat ist in Wasser leicht löslich, außerdem hat es keine Neigung zur Komplexbildung, daher ist dasselbe ebenso wie das Quecksilbernitrat vorteilhaft anzuwenden.

Zur Herstellung von Mercuriperchlorat verfuhr ich folgendermassen: In eine etwa 2 n Ueberchlorsäure trug ich portionenweise rotes Quecksilberoxyd ein und zwar solange es sich darin auflöste. Sobald dasselbe auch bei längerem Umrühren nicht mehr verschwand, goß ich die Lösung durch ein Filter in eine Porzellanschale. Die Lösung wurde dann vorsichtig über dem Wasserbade eingedampft, bis ein Geruch nach Chlordioxyd auftrat. Durch Eindunstenlassen dieser Lösung im Exsikkator über konzentrierter

Schwefelsäure wurde sodann das Mercuriperchlorat im krystallinischen Zustande erhalten. Es wurde von der Mutterlauge abgesaugt und auf Tonplatten getrocknet.

Mercuroperchlorat stellte ich durch Reduktion von Mercuriperchlorat mittels metallischem Quecksilber dar, indem ich eine Lösung desselben etwa 4 Stunden lang mit Quecksilber schüttelte. Um den Grad der erzielten Reduktion zu bestimmen, verfuhr ich folgendermaßen: Ich stellte den Quecksilbergehalt der Lösung, sowohl vor als auch nach dem Schütteln mit Quecksilber elektroanalytisch fest. Dieselbe enthielt in 20 ccm zuerst 0,506 gr, nach dem Schütteln aber 0,998 gr Quecksilber; wäre die Reduktion vollständig gewesen, so hätten nach dem Schütteln 20 ccm der Lösung $2 \times 0{,}506 = 1{,}012$ gr Quecksilber enthalten müssen; es ist daher in 20 ccm der Lösung noch $1{,}012 - 0{,}998 = 0{,}014$ gr Quecksilber, als Mercuriperchlorat enthalten, oder mit anderen Worten: die Lösung enthält noch $\frac{0{,}014}{0{,}998} \times 100 =$ 1,4% Quecksilber in Form von Mercuriperchlorat.

Da ich die Reduktion des Mercuriperchlorates mit metallischem Quecksilber ohne besondere Vorsichtsmaßregeln (Luftabschluß etc.) ausführte, so war zu erwarten, daß die Reduktion nicht vollständig, soweit es theoretisch möglich ist, erfolgt war.

Nach den Messungen von »Abel« (Zeitschr. f. anorg. Chemie, 1901, Bd. XXVI, H. 5) beträgt die Gleichgewichtskonstante Mercuro-Mercurinitrat in 0,3 n Salpetersäurelösung bei metallischem Quecksilber als Bodenkörper $k = 239$. Bei vollständiger Reduktion (soweit dieselbe überhaupt möglich ist) darf also die Mercurikonzentration nur 0,42% der gesamten Quecksilberkonzentration betragen. Für meine Zwecke genügte aber die 98,6% Mercuroperchloratlösung vollständig.

Mit den auf vorstehende Weise bereiteten Mercuro- und Mercuriperchloratlösungen unternahm ich in derselben Weise wie beim Quecksilbernitrat Potentialmessungen. Als Elektrode verwendete ich ebenfalls eine blanke Platinelektrode.

Es ergab sich jedoch beim Quecksilberperchlorat ein Umstand, der die Messung einer Mischkurve in derselben Weise wie beim Quecksilbernitrat unmöglich machte. Während nämlich beim Quecksilbernitrat die Potentialeinstellung bei allen angewandten Quecksilber- und Salpetersäurekonzentrationen sofort erfolgte, war dies beim Quecksilberperchlorat nicht der Fall. So zeigte z. B. eine 0,1 n Quecksilberperchloratlösung, die 40% Mercuro- und 60% Mercurisalz enthielt, gleich nach dem Mischen gemessen — 1,146 Volt, nach etwa 10 Minuten war das Potential aber — 1,154 Volt, also um 0,008 Volt negativer geworden und zwar dauerte diese Aenderung des Potentiales, wenn auch immer schwächer werdend, an; am nächsten Morgen, also etwa nach 16 Stunden betrug dasselbe — 1,220 Volt. Diese Potentialänderungen machen daher die Aufnahme einer Mischkurve unmöglich, da dieselben sehr groß gegenüber den Potentialunterschieden einer Mischkurve sind. Ich suchte daher die Faktoren, welche die Aenderungen des Potentiales bedingen, kennen zu lernen, um dieselben evtl. beseitigen zu können Es lag nun die Annahme nahe, daß analog anderen Quecksilbersalzen auch beim Quecksilberperchlorat ein Einfluß des Lichtes auf das Potential nicht ausgeschlossen sei.

Ich nahm daher Potentialmessungen von Mercuriperchloratlösungen bei Abschluß des Lichtes vor. Hiezu benützte ich folgende Anordnung:

Ein mit mattem, schwarzem Papier beklebter Pappkasten diente zur Aufnahme der Normalelektrode, der Becher-Gläser, in welchen sich die Zwischenflüssigkeiten befanden und der Halbelemente. Die 2 Leitungsdrähte führten unter den Deckel des Kastens hindurch. An der einen Schmalseite desselben war eine Schiebetür angebracht; durch Oeffnen derselben war ich imstande, die Quecksilbersalzlösungen zu belichten und zwar war das Halbelement, welches die blanke Platinelektrode enthielt, so aufgestellt, daß das einfallende Tageslicht direkt die breite Seite derselben traf.

Mit Hilfe dieser Anordnung maß ich das Potential einer 0,1 n Quecksilberperchloratlösung, die 40% Mercuro und 60% Mercuriperchlorat enthielt. Vorerst benützte ich nur eine blanke Platinelektrode. Diese Lösung zeigte bei Abschluß des Lichtes ein Anfangspotential von — 1,142 Volt, welches jedoch binnen 40 Minuten auf - 1,151 Volt sank und dann konstant blieb. Nun belichtete ich die Lösung: Sofort stieg das Potential auf — 1,148 Volt, hatte nach 20 Minuten — 1,140 Volt, worauf es etwas wieder sank: — 1,142 Volt und dann konstant blieb. Wurde die Lösung wieder verdunkelt, so sank das Potential derselben auf den anfänglichen Wert — 1,151 Volt; bei neuerlicher Belichtung stieg es wieder auf — 1,142 Volt.

Es zeigte sich also ein Einfluß des Lichtes auf das Potential einer Mercuro-Mercuriperchloratlösung, aber unerwarteter Weise im positiven Sinne. Bei den eingangs erwähnten Potentialmessungen, welche ich ohne Berücksichtigung der Lichtwirkung ausführte, wurde das Potential mit der Zeit immer negativer. Diese langsame Potentialeinstellung scheint also mit der Lichtwirkung nicht im direkten Zusammenhange zu stehen. Die Lichtwirkung selbst, die das Potential im positiven Sinne beeinflußt, ist bei Anwendung einer blanken Platinelektrode reversibel, da ja beim Wiederverdunkeln der Lösung das Potential derselben den anfänglichen Wert annimmt. Diese Reversibilität des Potentiales ist leicht verständlich, sobald man die spiegelnde Oberfläche der blanken Platinelektrode, an welcher die Lichtintensität sehr groß ist, berücksichtigt:

Falls das Licht auf die Lösung einen Einfluß ausübt, so wird sich derselbe in der nächsten Nähe der Elektrodenoberfläche infolge der dort herrschenden großen Lichtintensität am stärksten bemerkbar machen. Die Zersetzung der Flüssigkeitsschichte, welche sich an der Elektrodenoberfläche befindet, wird sehr viel rascher stattfinden als in der übrigen Flüssigkeitsmenge. Das gemessene Potential ist aber durch die Zusammensetzung der die Elektrode begrenzenden Flüssigkeitsschichte bestimmt. Beim Verdunkeln

wird nun infolge der eintretenden Diffusion die Zusammensetzung der die Elektrode begrenzenden Flüssigkeitsschichte gleich der übrigen Flüssigkeitsmenge werden. War nun aber die Belichtungsdauer nicht so lange, als daß die Intensität des Tageslichtes genügte, um die Lösung merklich zu zersetzen, so muß das Potential reversibel sein, beim Verdunkeln der Lösung also wieder den anfänglichen Wert annehmen.

Da das Licht auf eine Mercuri-Mercuroperchloratlösung einen Einfluß ausübt, so scheint auch die Behandlungsweise der Quecksilberperchloratlösungen vor der Potentialmessung auf das Potential von Einfluß zu sein. Die Mercuri- resp Mercuroperchloratlösungen bewahrte ich in braunen Glasflaschen auf; in denselben ist eine zersetzende Wirkung des Lichtes ausgeschlossen. Zum Zwecke der Herstellung von bestimmten Lösungen füllte ich die Mercuro- resp. Mercuriperchloratlösungen in 2 Büretten. Bei dem obigen Versuche nahm ich hiebei auf Abschluß des Lichtes keine Rücksicht, erst das Mischen beider Flüssigkeiten geschah im Dunkeln. Die Mercuro- resp. Mercuriperchloratlösung war also vor der Potentialmessung längere Zeit dem Tageslichte ausgesetzt gewesen. Nun führte ich alle diese Operationen im Dunkeln aus. Uebt das Tageslicht der normalen Intensität auf eine Quecksilberperchloratlösung keinen merkbaren Einfluß aus, wie aus der oben konstatierten Reversibilität der Potentialänderung zu schließen ist, so darf sich das jetzt gemessene Dunkelpotential von dem früheren nicht unterscheiden, anderenfalls muß es negativer sein.

Tatsächlich betrug das Dunkel-Potential — 1,148 Volt, war also um 0,003 Volt positiver als früher, (die prozentuelle Zusammensetzung der Lösung war selbstverständlich die gleiche). Beim Belichten stieg das Potential auf — 1,133 Volt; die Lichtempfindlichkeit war also geringer und nicht stärker geworden, (0,005 Volt jetzt gegen 0,009 Volt früher). Dieser Umstand wird später näher erörtert; vorerst können wir nur sagen, daß die Intensität des Tageslichtes nicht aus-

reicht, um in nicht allzulanger Zeit eine Mercuro-Mercuriperchloratlösung zu zersetzen.

Bisher verwendete ich zu den Potentialmessungen Lösungen, die 40% Mercuro- und 60% Mercuriperchlorat enthielten. Um nun zu untersuchen, ob sowohl das Mercuro, als auch Mercuriperchlorat, oder nur eines von beiden lichtempfindlich ist, unternahm ich folgende Versuchsreihe:

Ich maß sowohl die Dunkel- als auch Lichtpotentiale von 0,1 n Quecksilberperchloratlösungen, bei denen der Prozentgehalt Mercuro von 0 — auf 100% gesteigert wurde. Als Elektrode verwendete ich hierbei nur eine blanke Platinelektrode. In nachstehender Tabelle sind die gemessenen Potentiale zusammengestellt:

% Mercuro	% Mercuri	Potential gegen eine blanke Platinelektrode	
		im Dunkeln:	im Tageslicht:
0	100	— 1,182 Volt	— 1,165 Volt
20	80	— 1,1635 »	— 1,144 »
40	60	— 1,151 »	— 1,142 »
60	40	— 1,1385 »	— 1,1325 »
80	20	— 1,118 »	— 1,108 »
100	0	— 1,033 »	— 1,033 »

Diese Potentiale sind im Kurvenblatt 4 folgendermaßen eingetragen: Die Abscissen sind die Prozente Mercuro, die Ordinaten die entsprechenden Potentiale. Die Kurve der Dunkelpotentiale ist ganz, jene der Lichtpotentiale gestrichelt eingetragen.

Die Dunkelpotentialkurve hat eine regelmäßige Gestalt, deren absolute Lage etwa um 0,02 Volt negativer ist als jene der Quecksilbernitratmischkurve, bei möglichst geringer

Salpetersäurekonzentration. Dies muß der Fall sein, da ja die Wasserstoffionenkonzentration der Quecksilberperchloratlösung sicherlich viel geringer ist als jene der Quecksilbernitratlösung, der freie Salpetersäure zugesetzt werden mußte.

Was die Lichtpotentialkurve anbelangt, so besitzt dieselbe keine regelmäßige Gestalt, sie läßt nur erkennen, daß bei geringem Prozentsatz Mercuri das Potential lichtunempfindlich ist und daß die Lichtempfindlichkeit desselben mit steigender Mercuriperchloratkonzentration zunimmt. Es ist daher berechtigt, die Lichtempfindlichkeit des Potentiales, resp. die Zersetzung infolge des Lichtes nur dem Mercuriperchlorat zuzuschreiben.

Außer der Lichtempfindlichkeit des Potentiales beobachtete ich bei einer Mercuriperchloratlösung noch eine andere Erscheinung, die daraufhin deutete, daß die Lösung auch ohne Belichtung einer, wenn auch nur langsam fortschreitenden Zersetzung unterliegt.

Die in der Tabelle auf S. 39 erwähnte auf 0,1 n verdünnte Mercuriperchloratlösung hatte ein Dunkelpotential von — 1,182 Volt, welches beim Belichten in kurzer Zeit auf — 1,165 Volt stieg, sich also um 0,017 Volt änderte. Als ich dieselbe Lösung, die ich während der Zeit in einer braunen Glasflasche verwahrt hatte, eine Woche später abermals auf 0,1 n verdünnte und deren Dunkelpotential sodann bestimmte, stellte sich dasselbe auf — 1,064 Volt, also auf einen 0,118 Vol positiveren Wert ein. Bei Belichtung stieg das Potential jetzt auf — 1,060 Volt, änderte sich also nur mehr um 0,004 Volt gegen 0,017 Volt, früher. Dieselbe Erscheinung konnte ich auch schon früher, bei der 40% Mercuri und 60% Mercuroperchloratlösung, wenn auch nur in viel geringerem Maße beobachten.

Die Aenderung des Dunkelpotentiales, auf welche sich eine Mercuriperchloratlösung einstellt, im Laufe der Zeit scheint auf eine langsam stattfindende Zersetzung des Mercuriperchlorates zu beruhen. Da nun diese Aenderung des Dunkelpotentiales nach der positiven Seite,

also im selben Sinne wie die Potentialänderung bei Belichtung der Lösung erfolgt, und außerdem zugleich mit der fortschreitenden Zersetzung der Lösung eine Verminderung der Potentialänderung bei Belichtung derselben erfolgt, ist es berechtigt anzunehmen, daß die Lichtwirkung lediglich in einer Beschleunigung der auch sonst langsam stattfindenden Zersetzung der Mercuriperchloratlösung bestehe.

Faßt man das bisher Gesagte zusammen, so kann man folgendes feststellen:

1) Das Potential einer Mercuriperchloratlösung gegen eine blanke Platinelektrode ist lichtempfindlich und zwar geschieht die Aenderung nach der positiven Seite.

2) Das Potential einer Mercuriperchloratlösung wird im Laufe der Zeit positiver, zugleich nimmt die Lichtempfindlichkeit desselben ab.

In welchem Vorgange besteht nun aber diese Zersetzung des Mercuriperchlorates?

Zur Beantwortung dieser Frage zog ich diejenigen, aus den vorhergehenden bekannten Aenderungen einer Mercuriperchloratlösung in Betracht, welche das Potential derselben in positiver Richtung beeinflussen.

In dieser Richtung wirken nun:

1) Eine Vermehrung der Mercuroionen auf Kosten der Mercuriionen.

2) Eine Verminderung der Anzahl Mercuriionen bei gleichbleibender Mercuroionenkonzentration.

3) Analog dem Mercurinitrat Bildung freier Ueberchlorsäure oder mit anderen Worten: Vermehrung der Wasserstoffionenkonzentration.

ad 1. Ein Uebergang von Mercuri- in Mercuroionen, bei welchem Prozesse Sauerstoff frei werden würde, kann in einer wässerigen Mercuri-Mercuroperchloratlösung kaum angenommen werden.

ad 2 und 3. Nimmt man dagegen an, daß die Zersetzung einer Mercuriperchloratlösung in fortschreitender Hydrolyse derselben besteht, so steht hiemit die experi-

mentell festgestellte Richtung der Potentialänderung nach der positiven Seite in Einklang; da bei der Hydrolyse Mercuriionen verschwinden und Wasserstoffionen entstehen. Diese Annahme hat auch insofern einige Berechtigung, als auch bei anderen Salzlösungen langsam stattfindende hydrolytische Vorgänge bekannt sind. Ferner kann diese Annahme auf folgendem Wege experimentell auf ihre Richtigkeit geprüft werden: Bei Zusatz von freier Ueberchlorsäure zu einer frisch bereiteten, also noch nicht zersetzten Mercuriperchloratlösung müßte deren Potential weniger lichtempfindlich werden, da ja die zugesetzte freie Säure die sonst eintretende Hydrolyse verhindern würde.

Ich bereitete mir daher auf die eingangs erwähnte Weise eine Mercuriperchloratlösung, die 57,41 gr Quecksilber im Liter enthielt. Diese Lösung prüfte ich sodann auf ihr Verhalten: Deren Dunkelpotential betrug etwa 2 Stunden nach der Herstellung — 1,174 Volt, bei Belichtung stieg das Potential auf — 1,161 Volt; diese Mercuriperchloratlösung zeigte also ein normales Verhalten. Mit Hilfe dieser Lösung unternahm ich die in nachstehenden Tabellen enthaltenen Potentialmessungen. Die Quecksilberperchloratkonzentration war in allen Lösungen $^1/_5$ n; dagegen setzte ich Ueberchlorsäure bis zur 1 n Konzentration zu.

Außerdem führte ich die Potentialmessung nicht allein mit einer blanken, sondern auch an einer platinierten Platinelektrode durch. Dies hatte den Zweck nachzuprüfen, ob die Potentialänderung der Mercuriperchloratlösung bei Anwendung einer blanken Platinelektrode auch wirklich nur durch deren blanke Oberfläche hervorgerufen wird. Das Potential der platinierten Platinelektrode, die ja eine schwarze Oberfläche besitzt, darf also keine Aenderung bei Belichtung erfahren, da nach dem früheren, das Tageslicht in der Normal-Intensität nicht genügt, um die Mercurperchloratlösung zu zersetzen.

Als Zwischenflüssigkeiten benützte ich eine 0,1 n Kaliumchlorid und eine 0,1 n Ueberchlorsäurelösung.

1.) $^1/_5$ n. Mercuriperchloratlösung:

Zeit in Minuten	Potential gegen die blanke Platinelektrode	Potential gegen die platinierte Platinelektrode	Anmerk.
0′	— 1,149 Volt	— 1,210 Volt	Im Dunkeln
10′	— 1,1525 »	— 1,2225 »	
20′	— 1,154 »	— 1,223 »	
30′	— 1,155 »	— 1,223 »	
90′	— 1,158 »	— 1,224 »	
110′	— 1,160 »	— 1,224 »	
10′	— 1,120 Volt	— 1,225 Volt	belichtet
20′	— 1,115 »	— 1,223 »	
70′	— 1,1155 »	— 1,2225 »	
130′	— 1,118 »	— 1,223 »	

2.) $^1/_5$ n. Mercuriperchlorat
$+$ $^1/_{200}$ n. Ueberchlorsäure:

Zeit in Minuten	Potential gegen die blanke Platinelektrode	Potential gegen die platinierte Platinelektrode	Anmerk
0′	— 1,192 Volt	— 1,226 Volt	Dunkel
20′	— 1,201 »	— 1,225 »	
40′	— 1,203 »	— 1,224 »	
60′	— 1,204 »	— 1,224 »	
5′	— 1,200 »	— 1,224 »	belichtet
0′	— 1,195 »	— 1,226 »	Nächst. Morgen
20′	— 1,203 »	—	Wieder verdunkelt
60′	— 1,205 »	—	
5′	— 1,202 »	—	Neuerdings belichtet
25′	— 1,198 »	—	
35′	— 1,194 »	—	
50′	— 1,195 »	—	

3.) $^1/_5$ n. Mercuriperchlorat
+ $^1/_{20}$ n. Ueberchlorsäure:

Zeit in Minuten	Potential gegen die blanke Platinelektrode	Potential gegen die platinierte Platinelektrode	Anmerk.
0′	— 1,211 Volt	— 1,215 Volt	dunkel
5′	— 1,211 »	— 1,214 »	
10′	— 1,211 »	— 1,214 »	
30′	— 1,211 »	— 1,214 »	
20′	— 1,210 »	— 1,213 »	belichtet
40′	— 1,210 »	— 1,213 »	

4) $^1/_5$ n. Mercuriperchlorat
+ $^1/_{10}$ n. Ueberchlorsäure:

Zeit in Minuten	Potential gegen die blanke Platinelektrode	Potential gegen die platinierte Platinelektrode	Anmerk
0′	— 1,194 Volt	— 1,202 Volt	dunkel
10′	— 1,199 »	— 1,2025 »	
20′	— 1,203 »	— 1,201 »	
60′	— 1,202 »	— 1,202 »	
90′	— 1,202 »	— 1,2015 »	
5′	— 1,200 »	— 1,2025 »	belichtet
10′	— 1,198 »	— 1,2025 »	
20′	— 1,197 »	— 1,202 »	
90′	— 1,200 »	— 1,202 »	
10′	— 1,202 »	— 1,202 »	wieder verdunkelt
20′	— 1,202 »	— 1,202 »	

5.) $^1/_5$ n. Mercuriperchlorat
+ 1 n. Ueberchlorsäure:

Zeit in Minuten	Potential gegen die blanke Platinelektrode	Potential gegen die platinierte Platinelektrode	Anmerk.
0′	— 1,172 »	— 1,170 Volt	dunkel
10′	— 1,172 »	— 1,168 »	
20′	— 1,173 »	— 1,169 »	
30′	— 1,171 »	— 1,167 »	
40′	— 1,170 »	— 1,167 »	
5′	— 1,170 »	— 1,1665 »	belichtet
10′	— 1,170 »	— 1,167 »	
20′	— 1,170 »	— 1,168 »	
90′	— 1,169 »	— 1,165 »	
110′	— 1,170 »	— 1,166 »	

In Bezug auf die Lichtempfindlichkeit der Potentiale entsprechen die vorstehenden Messungen den gehegten Erwartungen. Die Lichtempfindlichkeit des Potentiales einer 0,2 n Mercuriperchloratlösung gegen eine blanke Platinelektrode beträgt 0,045 Volt; bei $^1/_{200}$ n Ueberchlorsäurezusatz sinkt dieser Wert auf 0,009 Volt, bei 0,05 n Ueberchlorsäurekonzentration ist eine Lichtempfindlichkeit des Potentiales überhaupt kaum mehr bemerkbar. Die Potentiale der Lösungen gegen eine platinierte Platinelektrode hingegen sind überhaupt in keinem Falle, selbst bei fehlendem Ueberchlorsäurezusatz, lichtempfindlich, wenigstens soweit die Meßgenauigkeit reicht.

Dagegen zeigt sich folgende unerwartete Erscheinung: Die Potentiale gegen die blanke und die platinierte Platinelektrode sind nicht in allen Fällen gleich; besonders bei geringer Ueberchlorsäurekonzentration wird der Unterschied bei der Potentiale sehr bedeutend. Im Zusammenhang hiermit scheint die Richtung und Dauer der Poten-

tialeinstellung zu stehen. Sobald nämlich der Potentialunterschied zwischen der blanken und der platinierten Platinelektrode groß ist, zeigt sich auch bei der blanken Platinelektrode eine umfangreiche Potentialänderung, während der Beobachtungsdauer. Diese Potentialänderung erfolgt zwar anfangs am schnellsten, hat jedoch selbst nach einer Stunde noch nicht ganz aufgehört. Die Richtung dieser Potentialänderung der blanken Platinelektrode verfolgt die Tendenz, sich dem Potentiale der platinierten Platinelektrode zu nähern. Letztere stellt sich zwar auch nicht immer sofort auf dem bleibenden Potentialwert ein, jedoch ist die Zeit und der Umfang der Potentialeinstellung bei derselben immer viel geringer, als bei der blanken Platinelektrode. Es hat daher den Anschein, daß beide Elektroden, einen bestimmten Potentialwert zu erreichen suchen, daß jedoch der Potentialeinstellung gewisse Hemmungen in den Weg treten, die speziell bei der blanken Platinelektrode deutlich ersichtlich sind.

Der Grund zu diesem verschiedenen Verhalten der blanken und platinierten Platinelektrode dürfte in der verschiedenen Größe der Oberfläche beider Elektroden zu suchen sein. Die platinierte Platinelektrode kann nämlich als eine Elektrode von viel größerer Oberfläche als eine blanke betrachtet werden. Infolge ihrer großen Oberfläche ist daher die platinierte Platinelektrode imstande, den, die Potentialeinstellung hemmenden Faktor in viel kürzerer Zeit zu überwinden, als die blanke.

Vorstehende Erscheinungen treten nur bei geringer Ueberchlorsäurekonzentration auf. Stärkerer Ueberchlorsäurezusatz beschleunigt die Potentialeinstellung der blanken Platinelektrode und verwischt zugleich den Potentialunterschied beider Elektroden.

Es sind daher die Potentialwerte, insbesondere bei geringer Ueberchlorsäurekonzentration, bei Anwendung einer platinierten Platinelektrode verläßlicher als die der blanken.

Obwohl ich schon durch die früheren Messungen über-

zeugt war, daß das Potential einer Quecksilberperchloratlösung von hohem Mercurogehalt nicht lichtempfindlich ist, so unternahm ich trotzdem Potentialmessungen einer Mercuroperchloratlösung mit wechselnder Ueberchlorsäurekonzentration, wobei zu den Potentialmessungen wieder eine blanke und eine platinierte Platinelektrode verwendet wurde, da es von Interesse war, zu erfahren, wie sich eine Mercuroperchloratlösung in Bezug auf die Potentialeinstellung zu beiden Elektroden verhält. Die Mercuroperchloratlösung erhielt ich, wie eingangs erwähnt, durch Reduktion einer Mercuriperchloratlösung mit metallischem Quecksilber; dieselbe enthielt aber noch 1,4% Mercuriperchlorat. Die Potentialmessungen selbst, nahm ich auf dieselbe Weise wie beim Mercuriperchlorat vor. Nachstehende Tabellen enthalten die gemessenen Potentiale:

1.) $^1/_5$ n Mercuroperchlorat (98,6%)

Zeit in Minuten	Potential gegen die Platinelektrode: blanke	platinierte	Anmerk
0′	— 1,036 Volt	— 1,036 Volt	dunkel
10′	— 1,034 »	— 1,035 »	
60′	— 1,035 »	— 1,035 »	
5′	— 1,035 »	— 1,035 »	belichtet
20′	— 1,035 »	— 1,035 »	
30′	— 1,035 »	— 1,035 »	

2.) $^1/_5$ n. Mercuroperchlorat
+ $^1/_{10}$ n. Ueberchlorsäure;

Zeit in Minuten	Potential gegen die Platinelektrode: blanke	platinierte	Anmerk.
0′	— 1,005 Volt	— 1,022 Volt	dunkel
40′	— 1,005 »	— 1,013 »	
60′	— 1,005 »	— 1,012 »	
5′	— 1,0045 »	— 1,012 »	belichtet
40′	— 1,005 »	— 1,012 »	

3.) 1/5 n. Mercuroperchlorat
+ 1 n. Ueberchlorsäure:

Zeit in Minuten	Potential gegen die Platinelektrode: blanke	platiniert	Anmerk.
0′	— 0,964 Volt	— 0,975 Volt	dunkel
10′	— 0,964 »	— 0,974 »	
70′	— 0,9645 »	— 0,974 »	
5′	— 0,964 »	— 0,973 »	belichtet
30′	— 0,965 »	— 0,9735 »	

Das Potential einer Mercuroperchloratlösung gegen eine blanke Platinelektrode ist also auch bei fehlendem Ueberchlorsäurezusatz lichtunempfindlich; eine Mercuroperchloratlösung unterliegt daher einer langsam fortschreitenden Hydrolyse nicht. Dies ist begreiflich. Das Mercuroion ist ja stärker als das Mercuriion. Daher ist dasselbe viel weniger der Hydrolyse zugänglich. Allerdings wird bei sehr schwachem Anion auch die Mercurosalzlösung der fortschreitenden Hydrolyse unterliegen, wie das beispielsweise bei dem später untersuchten Mercuro-Tellurat der Fall ist.

In Bezug auf die Potentialeinstellung ist folgendes zu bemerken: Bei fehlendem Ueberchlorsäurezusatz sind die Potentiale gegen eine blanke und eine platinierte Platinelektrode einander gleich; die Potentialeinstellung erfolgt nach kurzer Zeit. Mit steigender Ueberchlorsäurekonzentration differieren beide Potentiale jedoch etwas.

Da ich zur Ueberzeugung gelangt war, daß das Potential einer Mercuro-Mercuriperchloratlösung von hohem Mercurigehalt gegen eine platinierte Platinelektrode zuverlässigere Werte als gegen eine blanke besitzt, so maß ich die Mischreihe Mercuro-Mercuriperchlorat mit Anwendung einer platinierten Platinelektrode. Hiezu benützte ich die früher beschriebene Anordnung. Ich maß in diesem Falle jedoch nur die Dunkelpotentiale, da die früheren Messungen ja gezeigt haben, daß das Potential einer Mercuriperchloratlösung gegen eine platinierte Platinelektrode nicht lichtempfindlich ist

1/5 n. Quecksilberperchloratlösung:

% Mercuro-Perchlorat	% Mercuri-Perchlorat	Potential gegen eine platinierte Platinelektrode im Dunkeln
0	100	— 1,2240 Volt
10	90	— 1,2050 »
20	80	— 1,1730 »
40	60	— 1,1600 »
60	40	— 1,1440 »
80	20	— 1,1240 »
90	10	— 1,1065 »
98,6	1,4	— 1,0320 »

Die in dieser Tabelle enthaltenen Potentiale sind in Fig. 1, Kurvenblatt 4, in der üblichen Weise aufgetragen.

Interessant ist der Vergleich mit der früher gemessenen Mischkurve, bei Anwendung einer blanken Platinelektrode. Bei geringem Mercuriperchloratgehalt decken sich beide Kurven fast; mit steigendem Mercurigehalt wird jedoch die Potentialkurve der platinierten Platinelektrode negativer als die der blanken. Die Dunkelpotentialkurve der blanken Platinelektrode ist in ihrem letzten Teile, der einer Mercurikonzentration von 80—100 % entspricht, sicher viel zu flach. Jedoch ist auch bei der platinierten Platinelektrode das Potential der 100%igen Mercuriperchloratlösung zu positiv. Es scheint daher der Potentialeinstellung einer Mercuriperchloratlösung ein hemmender Einfluß entgegenzuwirken, der sich darin äußert, daß das gemessene Potential zu positiv ist. Dieser hemmende Einfluß macht sich bei der blanken Platinelektrode viel deutlicher bemerkbar als bei der platinierten. Dies dürfte, wie schon früher erwähnt, auf den Größenunterschied der Oberfläche beider Elektroden zurückzuführen sein.

Mit der Annahme eines hemmenden Einflusses auf die Potentialeinstellung einer Mercuriperchloratlösung stimmt

auch folgende Tatsache überein: Der Potentialunterschied einer 0,2 n Mercuriperchloratlösung bei 0,1 n und 1 n Ueberchlorsäurekonzentration beträgt etwa 0,032 Volt; der entsprechende Potentialunterschied bei der Mercuroperchlorat lösung aber 0,04 Volt. Nach den beim Quecksilbernitrat ausgeführten Messungen sollten beide Unterschiede gleich sein, eher beim Mercuriperchlorat etwas größer, aber nie kleiner, wie es ja tatsächlich der Fall ist.

Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Eine Mercuriperchloratlösung zeigt gegen eine Platinelektrode infolge irgend eines hemmenden Einflusses ein zu positives Potential. Mit steigender Ueberchlorsäurekonzentration macht sich dieser hemmende Einfluß immer weniger bemerkbar: hiedurch wird die Zwischenpotentialkurve zu flach.

Zusammenfassend kann über das Quecksilberperchlorat Folgendes ausgesagt werden:

Das Potential einer Mercuroperchloratlösung wird mit steigender Ueberchlorsäurekonzentration positiver, zeigt also ein analoges Verhalten wie das Mercurinitrat. Beim Mercuriperchlorat treten jedoch Komplikationen auf: Eine Mercuriperchloratlösung unterliegt nämlich einer langsam fortschreitenden hydrolytischen Zersetzung, die durch intensive Belichtung außerordentlich beschleunigt werden kann.

Im Zusammenhange mit der Zersetzbarkeit der Lösung scheinen gewisse Störungen in der Potentialeinstellung zu stehen. Diese Störungen der Potentialeinstellung bestehen darin, daß sich das Potential nicht sofort auf den bleibenden Wert einstellt, sondern mit der Zeit negativer wird. Für die Dauer dieser Potentialeinstellung ist die Größe der Elektrodenoberfläche maßgebend. Potentialmessungen derartiger, in langsamen hydrolytischen Zersetzungen begriffener Lösungen geben keinen sicheren Aufschluß über die Zusammensetzung derselben.

Erkennbar sind derartige (Mercuriperchlorat)-Lösungen dadurch, daß

1) Die Potentialeinstellung nicht sofort erfolgt, die Potentiale gegen eine blanke und eine platinierte Platinelektrode

selbst nach geraumer Zeit eine merkbare Differenz zeigen.

Und 2) Das Potential gegen eine blanke Platinelektrode merkbar lichtempfindlich ist.

Wie ich schon angedeutet habe, führte ich auch Messungen mit Quecksilber-Tellurat aus, um über die Ursache der Lichtempfindlichkeit von Lösungen einfacher Quecksilbersalze weitere Aufschlüsse zu erhalten.

Da die Tellursäure eine sehr schwache Säure ist, so glaubte ich annehmen zu können, daß, falls das Mercurotellurat in Wasser in genügendem Grade löslich ist, dasselbe eine langsam fortschreitende hydrolytische Zersetzung erleidet.

Folgende Tatsachen bestätigen diese Annahme: Fügt man nämlich zu einer wässerigen Tellursäurelösung eine konzentrierte Mercuronitratlösung, so entsteht ein gelber, schwerer Niederschlag. Derselbe färbt sich im Tageslicht nach einiger Zeit schwarz, außerdem bemerkt man nach längerer Zeit an den oberen Teilen des Gefäßes die Abscheidung eines rötlichen Körpers. In der Dunkelheit hält sich jedoch der gelbe Niederschlag lange Zeit, ohne sich merkbar zu zersetzen.

Eine Analyse des gelben Körpers ergab 80—81 % Quecksilber und 6—7% Tellur. Die Zusammensetzung desselben entspricht also etwa einem basischen Mercurotellurat folgender Zusammensetzung: $Hg_2TlO_4+6HgO+6H_2O$, das 80,5% Quecksilber und 6,4% Tellur enthalten würde. Man ist berechtigt anzunehmen, daß, wenn auch nur ein kleiner Teil des Mercurotellurates in Lösung geht, da das Auftreten des roten Körpers in dem oberen Teile des Gefäßes, in dem sich ja kein fester Körper befindet, darauf hindeutet.

Betrachtet man diese Zersetzung des Mercurotellurates (analog wie beim Mercuroperchlorat) ebenfalls als eine fortschreitende Hydrolyse, so erklärt sich die Schwarzfärbung des gelben Körpers, sowie die Abscheidung des roten Körpers im oberen Teile des Gefäßes auf einfache Weise

Bei der hydrolytischen Zersetzung kann sich nämlich außer freier Tellursäure auch Mercurooxyd bilden, welches

ja schwarz gefärbt ist. Letzteres zersetzt sich aber am Tageslicht in Quecksilber und Mercurioxyd. Der rote Körper, welcher sich in dem oberen Teile des Gefäßes, der ja verhältnismäßig stark dem Licht ausgesetzt sind, ausscheidet, wäre sonach Mercurioxyd.

Im Gegensatz zu Mercuriperchlorat genügt also beim Mercurotellurat schon das Tageslicht in der normalen Intensität, um die hydrolytische Zersetzung desselben außerordentlich zu beschleunigen und demgemäß ist auch die hydrolytische Zersetzung des Mercurotellurates viel weitergehend, als jene des Mercuriperchlorates, bei welchem ja keine äußerliche Aenderung der Lösung bemerkbar war.

Nachdem ich mich also überzeugt hatte, daß das Mercurotellurat einer langsam fortschreitenden Hydrolyse unterliegt, kam es mir noch darauf an, zu erfahren, ob die Ionenkonzentration der Mercurotelluratlösung, die ja sicherlich sehr gering ist, genügt, um Potentialmessungen mit genügender Genauigkeit ausführen zu können.

Ich bereitete mir daher im Dunkeln durch Mischen einer konzentrierten Mercuronitrat- mit einer Tellursäurelösung, Abfiltrieren des sich hiebei bildenden gelben Niederschlages, mehrmaliges Auswaschen desselben mit destilliertem Wasser und endlich Aufschlemmen des basischen Mercurotellurates in Wasser eine Mercurotelluratlösung Mit dieser Suspension beschickte ich sodann die Halbelemente, worauf ich die Potentialmessung auf die gewöhnliche Weise vornahm. Es zeigte sich, daß die Ionenkonzentration der Mercurotelluratlösung genügte, um die Potentialmessung bis auf ein halbes hundertstel Volt, also mit hinreichender Genauigkeit, ausführen zu können.

Nachdem ich mich von der Möglichkeit einer Potentialmessung überzeugt hatte, unternahm ich analog wie beim Mercuriperchlorat einige Messreihen mit verschiedenem Tellursäurezusatz zu der Mercurotelluratsuspension. Da in diesem Falle bei Belichtung auch merkbare äußerliche Aenderungen der Suspension stattfanden, so habe ich jeder Potentialtabelle eine kurze Beschreibung des äußerlichen Verhaltens der Suspension angefügt.

1) Suspension von Mercurotellurat:

Zeit in Minuten	Potential gegen die blanke Platinelektrode	Potential gegen die platinierte Platinelektrode	Anmerkung
0′	— 0,945 Volt	— 0,055 Volt	dunkel
30′	— 0,935 »	— 1,025 »	
90′	— 0,935 »	— 1,025 »	
30′	— 1,940 »	— 1,010 »	belichtet
50′	— 1,950 »	— 1,000 »	
140′	— 0,955 »	— 0,990 »	
	— 0,960 »	— 0,980 »	Ueber Nacht im Dunkeln

Aeußerliches Verhalten der Suspension beim Belichten: Der untere Teil des Halbelementes, in dem sich der größte Teil des gelben Körpers abgesetzt hat, nimmt einen grünen Farbenton an, der später in schwarz übergeht. (Die grünliche Färbung ist wahrscheinlich eine Mischfarbe). Der Körper selbst färbt sich schwarz. Der obere Teil der Flüssigkeit, welcher anfangs schwach gelblich erschien, nimmt einen Stich ins rötliche an. Später scheidet sich in den oberen Teilen des Halbelementes ein rötlicher Körper aus.

2) Suspension von Mercurotellurat mit $^1/_4$ n. Tellursäure-Zusatz:

Zeit in Minuten	Potential gegen die blanke Platinelektrode	Potential gegen die platinierte Platinelektrode	Anmerkung
0′	— 0,875 Volt	— 0,930 Volt	dunkel
60′	— 0,880 »	— 0,935 »	
15′	— 0,915 »	— 0,945 »	belichtet
45′	— 0,940 »	— 0,960 »	
90′	— 0,940 »	— 0,960 »	
180′	— 0,945 »	— 0,955 »	
	— 0,885 »	— 0,890 »	Ueber Nacht im Dunkeln

Aeusserliches Verhalten der Suspension beim Belichten: Der untere Teil verhält sich wie vorhin, im oberen Teil fehlt jedoch die Ausscheidung des roten Körpers.

3) Suspension von Mercurotellurat mit 1 n. Tellursäure-Zusatz:

Zeit in Minuten	Potential gegen die blanke Platinelektrode	Potential gegen die platinierte Platinelektrode	Anmerkung
0′	— 0,900 Volt	— 0,930 Volt	dunkel
30′	— 0,905 »	— 0,935 »	
10′	— 0,915 »	— 0,940 »	belichtet
20′	— 0,920 »	— 0,940 »	
60′	— 0,930 »	— 0,940 »	

Aeusserliches Verhalten der Suspension bei der Belichtung: Wie bei 2.

Was zunächst die Dunkelpotentiale betrifft, so zeigen dieselben ein normales Verhalten, wie man es ja nach dem Früheren erwarten durfte. Mit steigender Tellursäurekonzentration nähern sich die Potentiale der blanken und der platinierten Platinelektrode. (Die Differenz beider Potentiale beträgt ohne Säurezusatz 0,07 Volt, bei 0,25 n Tellursäurezusatz 0,07 Volt, bei 0,25 n Tellursäurezusatz 0,055 Volt, bei 1,0 n Tellursäure endlich nur mehr 0,030 Volt). Die Dunkelpotentiale der platinierten Platinelektrode werden mit zunehmender Tellursäurekonzentration positiver, jedoch ist bei 0,25 und 1,0 n Tellursäurekonzentration der Potentialunterschied schon kleiner geworden, sodaß derselbe bereits innerhalb der Meßgenauigkeit fällt. Dies ist erklärlich, da die Quecksilberionenkonzentration der Lösung sehr gering ist, so daß schon bei verhältnismäßig niederer Wasserstoffionenkonzentration der Lösung (die Tellursäure ist eine sehr schwache Säure) der flache Teil der Zwischenpotentialkurve erreicht wird und daher eine Aenderung der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung das Potential derselben in nur geringem Maße beeinflußt.

Um die Potentialänderungen bei Belichtung der Mercurotelluratlösung diskutieren zu können, muß man bedenken, daß in diesem Falle ein Mercurosalz vorliegt. Bei einem Mercurisalz ändert eine eintretende Hydrolyse das Potential immer in positiver Richtung; bei einem Mercurosalz braucht jedoch dies nicht mehr der Fall zu sein, da, wie man leicht sehen kann, die Hydrolyse desselben erstens die Anzahl Mercuriionen vermindert, bei Konstantbleiben der Mercurionenkonzentration, zweitens freie Säure bildet; der erste Vorgang sucht also das Potential in negativer und nur der zweite dasselbe in positiver Richtung zu ändern.

Beide Einflüsse wirken gegeneinander, der stärkere wird die gemessene Potentialänderung hervorbringen. Da man aber von vornherein nicht wissen kann, welcher Einfluß überwiegen wird, erscheint eine Vorraussage der Richtung der Potentialänderung beim Belichten im allgemeinen nicht möglich. Trotzdem kann man folgendes aussagen:

1) je weitergehender die hydrolytische Zersetzung der Mercurotelluratlösung infolge Belichtung stattfindet, desto mehr überwiegt die Potentialänderung in negativer Richtung.

2) Enthielt die Lösung von vornherein freie Tellursäure, so wird die bei Belichtung eventuell eintretende Potentialänderung in negativer Richtung erfolgen.

ad 1) Die Mercuroionenkonzentration der Mercurotelluratlösung ist sehr gering, deshalb wird bei fortschreitender Hydrolyse eine nur geringe Menge frei werdender Tellursäure die Mercuroionenkonzentration schon stark vermindern und hiemit das Potential vorherrschend in negativer Richtung beeinflußt werden.

ad 2) Hier ist dasselbe der Fall: Die frei werdende Tellursäuremenge ist im Verhältnis zur schon vorhandenen gering; daher wird das Potential fast nur durch die verminderte Mercuroionenkonzentration, also in negativer Richtung, beeinflußt werden.

In Uebereinstimmung mit diesen Betrachtungen stehen die vorstehenden Tabellen der angeführten Versuchsresultate. Da eine Mercurotelluratlösung, wie früher erwähnt, schon

durch das Tageslicht zersetzt wird, so zeigt demgemäß nicht nur die blanke, sondern auch die platinierte Platinelektrode ein lichtempfindliches Potential. Und zwar wird bei fehlendem Tellursäurezusatz das Potential der blanken Platinelektrode bei Belichtung negativer, das der platinierten dagegen positiver. An der blanken Platinelektrode findet aber die hydrolytische Zersetzung, wie früher auseinandergesetzt wurde, viel weitergehender statt, als bei der platinierten; demgemäß überwiegt bei der ersteren der Einfluß in negativer Richtung. Bei $^1/_4$ und 1 n Tellursäurezusatz findet hingegen, wie vorauszusehen, bei beiden Elektroden die Potentialänderung beim Belichten in negativer Richtung statt; und zwar bei der blanken Platinelektrode selbstverständlich viel stärker als bei der platinierten. Mit steigender Tellursäurekonzentration wird die Lichtempfindlichkeit des Potentiales wieder geringer, da die freie Säure die Hydrolyse zurückdrängt. Es ist übrigens ein Zeichen für die Schwäche der Tellursäure, daß selbst bei 1 n Tellursäurekonzentration die Mercurotelluratlösung, deren Quecksilberionenkonzentration ja sehr gering ist, noch eine hydrolytische Zersetzung erleiden kann, was ja durch die Lichtempfindlichkeit des Potentiales angedeutet wird.

Ein anderer Punkt ist noch wert, berücksichtigt zu werden: nämlich die Reversibilität des Belichtungsvorganges. Während bei der Suspension 1, der keine freie Tellursäure zugesetzt wurde, die durch Belichten erzielte Aenderung des Potentiales beim Wiederverdunkeln nicht mehr zurückgeht, war dies bei der Lösung 2, die einen 0,25 n Tellursäurezusatz enthielt, der Fall. Enthält also eine Mercurotelluratlösung eine genügende Menge freier Tellursäure, so ist die infolge Belichtung hervorgerufene hydrolytische Zersetzung reversibel, wie es ja auch beim Mercuriperchlorat bei Anwendung einer blanken Platinelektrode der Fall war. Wurde der Mercurotelluratlösung jedoch keine freie Tellursäure zugesetzt, so war die hydrolytische Zersetzung der Lösung irreversibel.

Hiemit scheint nun die Bildung des roten Körpers zusammenzuhängen. Man kann sich den hydrolytischen

Vorgang bei Belichtung der Mercurotelluratlösung folgendermaßen vorstellen: Zuerst zersetzt sich das Mercurotellurat in Mercurooxyd und freie Tellursäure. (Dieser Prozeß ist reversibel, bei Verdunkelung der Lösung bildet sich wieder Mercurotellurat und daher nimmt das Potential seinen früheren Wert an.) Nun ist aber das Mercurooxyd selbst lichtempfindlich, dasselbe zersetzt sich in Mercurioxyd und Quecksilber. Sobald also die hydrolytische Zersetzung des Mercurotellurates durch das Licht soweit vor sich geht, daß Quecksilber und Mercurioxyd gebildet werden, so ist der Prozeß irreversibel, da sich dann Mercurioxyd und Quecksilber in fester Form ausscheiden. Enthält die Lösung nun freie Tellursäure, so kann die hydrolytische Zersetzung derselben nicht soweit vor sich gehen, daß metallisches Quecksilber und Mercurioxyd sich bilden.

Daß das Mercurioxyd lichtempfindlich ist, stellte ich übrigens noch durch einen besonderen Versuch fest. Ich bereitete mir zu diesem Zwecke eine Mercurooxydsuspension in 0,1 n Kaliumnitratlösung, welch letztere nur den Zweck hatte, die Leitfähigkeit der Lösung zu erhöhen, da sonst infolge der geringen Quecksilberionenkonzentration eine genaue Potentialmessung nicht möglich gewesen wäre. Sodann setzte ich diese Suspension dem Lichte aus.

Nachstehende Tabelle enthält, sowohl die Dunkel- als auch die Lichtpotentiale der Suspension von Mercurooxyd gegen eine blanke und eine platinierte Platinelektrode, gemessen:

Zeit in Minuten	Potential gegen die Platinelektrode blanke	platinierte	Anmerkung
0′	— 0,839 Volt	— 0,776 Volt	dunkel
10′	— 0,837 »	— 0,836 »	
40′	— 0,836 »	— 0,842 »	
10′	— 0,817 »	— 0,838 »	belichtet
70′	— 0,819 »	— 0,820 »	

Es zeigen also die Potentiale beider Elektroden eine Lichtempfindlichkeit, aber nicht wie erwartet wurde, in negativer, sondern in positiver Richtung. Bei der Zersetzung des Mercurooxydes in Mercurioxyd und metallisches Quecksilber müßte anscheinend, da die Mercuroionenkonzentration vermindert, jene der Mercuriionen aber vermehrt wird, das Potential der Suspension negativer werden. Man darf aber nicht vergessen, daß bei der Zersetzung des Mercurooxydes auch metallisches Quecksilber entsteht. Das $\frac{\text{Mercuri}}{\text{Mercuro}}$-Potential geht daher in ein $\frac{\text{Mercuro}}{\text{Quecksilbermetall}}$-Potential über. Beim Quecksilber ist nun das $\frac{\text{Mercuri}}{\text{Mercuro}}$-Potential am negativsten, daher ist die Aenderung des Potentiales der Suspension in positiver Richtung leicht erklärlich. Es geht eben das negativere $\frac{\text{Mercuri}}{\text{Mercuro}}$-Potential in ein positiveres $\frac{\text{Mercuro}}{\text{Quecksilbermetall}}$-Potential über. Die Potentiale liegen bedeutend positiver als beim Mercurotellurat; die Quecksilberionenkonzentration in der Mercurooxydsuspension ist daher noch bedeutend geringer als jene in der Mercurotelluratlösung.

Ebenso stellte ich mit dem Mercuri-Tellurat Untersuchungen an, um dasselbe auf seine Lichtempfindlichkeit zu untersuchsn.

Mischt man eine Tellursäurelösung mit einer konzentrierten Mercurinitratlösung, so fällt ein anfangs weißer Niederschlag aus, der sich aber schon nach sehr kurzer Zeit gelb färbt. Eine wässerige Suspension desselben zeigt im Gegensatz zum Mercurotellurat, selbst einige Tage lang dem Lichte ausgesetzt, keine weitere Zersetzung.

Das Potential der Suspension ist nur sehr schlecht zu messen; ich bestimmte dasselbe bei Anwendung einer blanken Platinelektrode zu etwa —0,8 Volt. Dasselbe ist also noch positiver als das des Mercurotellurates. Dies alles deutet auf eine sehr geringe Quecksilberionenkonzentration in der Mercuritelluratsuspension hin; sobald nämlich die Quecksilberionenkonzentration unter ein gewisses Maß herunter-

sinkt, ist auch die Möglichkeit einer hydrolytischen Zersetzung der Lösung ausgeschlossen. Die Mercuritelluratlösung eignet sich daher zur Vornahme weiterer Messungen nicht.

Ich untersuchte noch ein weiteres einfaches Quecksilbersalz, nämlich das Quecksilber-Acetat in derselben Weise wie die früher angeführten Quecksilbersalze.

Das Mercuriacetat löst sich in Wasser auch ohne Essigsäurezusatz glatt auf. Deshalb glaubte ich mit Recht annehmen zu dürfen, daß dasselbe in Bezug auf die Lichtempfindlichkeit seines Potentiales gegen eine blanke Platinelektrode sowie die langsam fortschreitende hydrolytische Zersetzung einer wässerigen Lösung desselben, analog dem Mercuroperchlorat ist.

Um diese Annahme experimentell zu prüfen, bestimmte ich auf die gewöhnliche Art die Licht- und Dunkelpotentiale von Mercuriacetatlösungen mit und ohne Essigsäurezusatz. Als Zwischenflüssigkeiten verwendete ich in diesem Falle eine 0,1 n Kaliumacetat- und 0,1 n Kaliumchloridlösung. Die gemessenen Potentiale sind in nachstehenden Tabellen zusammengestellt.

1) $^1/_5$ n. Mercuriacetat (frisch bereitet):

Zeit in Minuten	Potential gegen die blanke Platinelektrode	Potential gegen die platinierte Platinelektrode	Anmerkung
0′	— 1,106 Volt	— 1,104 Volt	dunkel
50′	— 1,098 »	— 1,101 »	
110′	— 1,099 »	— 1,100 »	
5′	— 1,033 »	— 1,100 »	belichtet
15′	— 1,033 »	— 1,100 »	
60′	— 1,038 »	— 1,100 »	
10′	— 1,082 »	— 1,100 »	wieder verdunkelt
60′	— 1,085 »	— 1,100 »	
	— 1,077 »	— 1,096 »	Nächst Tag
60′	— 1,030 »	— 1,097 »	belichtet

2) $^1/_5$ n. Mercuriacetat + 1 n. Essigsäure:

Zeit in Minuten	Potential gegen die blanke Platinelektrode	Potential gegen die platinierte Platinelektrode	Anmerkung
0′	— 1,077 Volt	— 1,076 Volt	dunkel
10′	— 1,077 »	— 1,074 »	
50′	— 1,077 »	— 1,074 »	
10′	— 1,076 »	— 1,074 »	belichtet
30′	— 1,077 »	— 1,074 »	

3) $^1/_5$ n. Mercuriacetat (nach 4 Tagen):

Zeit in Minuten	Potential gegen die blanke Platinelektrode	Potential gegen die platinierte Platinelektrode	Anmerkung
0′	— 1,098 Volt	— 1,101 Volt	dunkel
30′	— 1,100 »	— 1,100 »	
90′	— 1,102 »	— 1,101 »	
10′	— 1,096 Volt	— 1,102 »	belichtet
40′	— 1,097 »	— 1,102 »	
15′	— 1,100 »	— 1,102 »	wieder verdunkelt
30′	— 1,100 »	— 1,102 »	

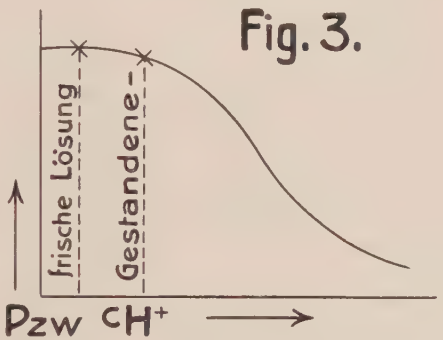
Das Potential einer frisch bereiteten 0,2 n Mercuriacetatlösung gegen eine blanke Platinelektrode zeigt also ebenfalls eine Lichtempfindlichkeit in positiver Richtung. Bei Zusatz von 1 n Essigsäure ist dieselbe nicht mehr zu konstatieren; dagegen erfolgt die Einstellung des Potentiales bei beiden Elektroden viel rascher als beim Mercuriperchlorat. Im Zusammenhang hiermit steht die gute Uebereinstimmung der Potentiale der blanken und der platinierten Platinelektrode beim Mercuriacetat.

Auch die langsam fortschreitende Hydrolyse läßt sich beim Mercuriacetat sehr gut beobachten: Während das

Potential der frisch bereiteten Mercuriacetatlösung gegen eine blanke Platinelektrode eine Lichtempfindlichkeit von 0,066 Volt zeigt, beträgt dieselbe nach 4 Tagen nur mehr 0,006 Volt, also etwa den zehnten Teil der anfänglichen.

Insoweit entspricht das Mercuriacetat vollkommen den gehegten Erwartungen; hingegen ist das Dunkelpotential der nach 4 Tagen gemessenen Mercuriacetatlösung nicht positiver geworden, trotz der durch die Hydrolyse neu gebildeten freien Essigsäure, welche ja die Lichtempfindlichkeit des Potentiales herabsetzte.

Dies erklärt sich jedoch daraus, daß die Wasserstoffionenkonzentration der frischbereiteten Mercuri-Acetatlösung einem Punkte der Zwischenpotentialkurve entspricht, welcher noch auf dem flachen Teile des Kurvenzuges liegt (Figur 3), sodaß auch die beträchtliche Vermehrung der Wasserstoffionenkonzentration, welche beim viertägigen Stehen der Lösung eintrat, keine merkliche Aenderung des Potentiales herbeiführen konnte.



Das Mercuroacetat ist in Wasser nur sehr schwer löslich. Nach den von mir ausgeführten Messungen lösen 1 Liter Wasser 1,067 gr Mercuroacetat. Diese geringe Wasserlöslichkeit desselben machten es leider unmöglich, die Potentiale der Mischreihen $\frac{\text{Mercuri}}{\text{Mercuro}}$-Acetat zu messen, da die Ionenkonzentration der Mercuroacetatlösung zu gering ist, um die Potentialmessungen mit genügender Genauigkeit ausführen zu können.

Dagegen konnte ich beim Mercuroacetat folgende Erscheinung beobachten: Das Potential einer 0,008 n Mercuroacetatlösung betrug bald nach Herstellung derselben ge-

messen — 0,84 Volt (als Elektrode verwendete ich eine blanke Platinelektrode, deren Potential wie vorauszusehen war, sich bei Belichtung nicht änderte). Eine Woche später stellte ich nochmals das Potential derselben Lösung, welche ich währenddessen in einer braunen Glasflasche aufbewahrt hatte, fest. Diesmal betrug dasselbe — 0,94 Volt, war also 0,1 Volt negativer geworden. Diese Aenderung des Potentiales kann nicht einer eintretenden Hydrolyse zugeschrieben werden, da ja sonst (analog den bisherigen Messungen) das Potential der frisch bereiteten Mercuroacetatlösung gegen eine blanke Platinelektrode lichtempfindlich hätte sein müssen. Dagegen erklärt die Annahme eines oxydierenden Einflusses des gasförmigen Sauerstoffes der Luft auf das Mercuroacetat die Potentialänderung der Lösung beim Stehen, welche, im negativen Sinne erfolgt, auf einfache Weise.

Ueber die Wirkung des Lichtes auf einfache Quecksilbersalze läßt sich auf Grund der vorstehenden Untersuchungen folgendes zusammenfassend aussagen:

1) Ein großer Teil der einfachen Quecksilbersalze unterliegen einer langsam fortschreitenden hydrolytischen Zersetzung.

2) Das Licht beschleunigt die Geschwindigkeit der hydrolytischen Zersetzung.

ad 1) Ob eine Mercuri- resp. Mercurosalzlösung einer langsam fortschreitenden Hydrolyse unterliegt, hängt zu allererst von der Stärke seines Anions ab, außerdem kommt noch die Wasserlöslichkeit desselben in Frage; d. h. ob die Quecksilberionenkonzentration der Lösung genügend groß sein kann, daß durch den hydrolytischen Prozeß eine entsprechend starke Aenderung erfolgt.

Bei verhältnismäßig starkem Anion (Quecksilberperchlorat) wird zwar das Mercurisalz merkbar hydrolytisch zersetzt, das Mercurosalz jedoch nicht. Das Gegenteil ist bei den Telluraten der Fall, insoferne das Mercurotellurat, welches ein sehr schwaches Anion besitzt, einer langsam fortschreitenden Hydrolyse unterliegt, während das Mercuritellurat eine solche nicht erleidet, da dessen Mercuriionen-

konzentration zu gering ist. Wird der Quecksilbersalzlösung von vorneherein eine genügende Menge freier Säure hinzugesetzt, so kann eine hydrolytische Zersetzung nicht eintreten.

ad 2) Das Licht beschleunigt die Geschwindigkeit der hydrolytischen Zersetzung und zwar hängt der Grad der Beschleunigung einerseits von der Intensität des Lichtes und andererseits wieder von der Stärke des Anions ab. Während beim Mercuriperchlorat (also bei verhältnismäßig starkem Anion) das Tageslicht in der normalen Intensität nicht genügt, um den hydrolytischen Zersetzungsvorgang in merkbarem Grade zu beschleunigen, sondern hiezu eine viel stärkere Lichtintensität, wie sie an der Oberfläche einer blanken Platinelektrode herrscht, nötig ist, wird eine Quecksilbersalzlösung mit schwachem Anion (Mercurotellurat) durch das Tageslicht schon nach kurzer Zeit hydrolytisch zersetzt. Das Mercuriacetat mit etwas stärkerem Anion steht in der Mitte.

Zum Schlusse möchte ich noch das elektrometrische Verhalten von Quecksilbersalzlösungen, die eine langsam fortschreitende hydrolytische Zersetzung erleiden, zusammenfassend darstellen.

Derartige Lösungen zeigen keine sofortige Einstellung des Potentiales, besonders bei Anwendung einer blanken Platinelektrode ist die Zeit der Potentialeinstellung sehr lang; im Zusammenhang hiermit steht ein bleibender Unterschied zwischen den Dunkelpotentialen der blanken und der platinierten Platinelektrode. Ferner findet bei Belichtung der Lösung eine Aenderung des Potentiales statt, die bei der blanken Platinelektrode in viel höherem Maße als bei der platinierten bemerkbar ist. Diese Potentialänderung findet bei den Mercurisalzen immer in positiver Richtung statt, bei den Mercurosalzen ist jedoch die Richtung derselben unbestimmt. Ferner zeigt eine sich hydrolytisch zersetzende Quecksilbersalzlösung nach einiger Zeit gemessen, eine geringere Lichtempfindlichkeit des Potentiales; außerdem wird deren Potential im allgemeinen positiver. Letzteres ist jedoch nicht immer der Fall, da durch eine langsam statt-

findende oxydierende Wirkung des gasförmigen Sauerstoffes auch eine Beeinflussung des Potentiales in negativer Richtung erfolgen kann. Zusatz von freier Säure vermindert in allen Fällen die Lichtempfindlichkeit des Potentiales.

Von praktischer Bedeutung ist endlich die Tatsache, daß aus den Potentialmessungen der in langsamer hydrolytischer Zersetzung befindlichen, also instabilen Quecksilbersalzlösungen kein Schluß über deren Zusammensetzung gezogen werden kann.

Die im vorhergehenden besprochenen Gesetzmäßigkeiten suchte ich noch durch weitere Untersuchungen an komplexen Quecksilbersalzen zu prüfen. In diesen komplexen Verbindungen ist jedoch die Quecksilberionenkonzentration und damit die potentialbestimmende Kraft des Quecksilbers viel geringer als bei den einfachen Quecksilbersalzen, deshalb sind auch die bei denselben gemessenen Potentiale bedeutend positiver. Infolge der sehr geringen Quecksilberionenkonzentrationen in den Lösungen der komplexen Quecksilbersalze ist bei denselben eine hydrolytische Zersetzung durch das Licht nicht anzunehmen, hingegen erscheint ein anderer Einfluß des Lichtes von vorneherein nicht ausgeschlossen.

I.

Kalium-Quecksilber-Rhodanid.

Mischt man eine Quecksilbernitratlösung mit einer Rhodankaliumlösung, so entsteht anfangs ein weißer Niederschlag, der sich aber bei genügendem Rhodankaliumzusatz zu einer etwas trüben Flüssigkeit wieder auflöst. Nach meinem Versuche ist die Lösung bei einem Verhältnis von 5 KSCN auf 1 Hg $(NO_3)_2$ trüb; dagegen entspricht dem Verhältnisse 4 KSCC auf 1 Hg $(NO_3)_2$ ein weißer Niederschlag.

Um nun das Kaliumquecksilberrhodanid auf seine Lichtempfindlichkeit zu prüfen, bestimmte ich das Licht- und Dunkelpotential derartiger Lösungen und zwar verwendete ich die beiden vorstehend angeführten Konzentrationsverhältnisse.

Die Messungen selbst führte ich mit der früher beschriebenen Anordnung durch.

Quecksilber $^1/_{40}$ n.

1) 1 Hg $(NO_3)_2$: 4 KSCN

Zeit in Min.	Potential der blanken Platinelektrode	Potential-Aenderg. auf 5′ reduziert	Potential der platinierten Platinelektrode	Potential-Aenderg. auf 5′ reduziert	Anmerkung
0′	— 0,767 Volt	—	— 0,844 Volt	—	dunkel
45′	— 0,770 »	−0,0003	— 0,847 »	−0,0003	
75′	— 0,770 »	0	— 0,847 »	0	
15′	— 0,770 »	0	— 0,847 »	0	belichtet
45′	— 0,768 »	+0,0003	— 0,848 »	0	
60′	— 0,767 »	+0,0003	— 0,847 »	0	
15′	— 0,764 »	+0,0001	— 0,847 »	0	verdunkelt
30′	— 0,764 »	0	— 0,846 »	+0,0003	
15′	— 0,767 »	−0,0010	— 0,846 »	0	belichtet
15′	— 0,765 »	+0,0007	— 0,845 »	+0,0003	verdunkelt

2) 1 Hg $(NO_3)_2$: 5 KSCN

0′	— 0,636 Volt	—	— 0,632 Volt	—	dunkel
75′	— 0,664 »	−0,0019	— 0,630 »	0	
105′	— 0,673 »	−0,0015	— 0,630 »	0	
10′	— 0,682 »	−0,0045	— 0,630 »	0	belichtet
30′	— 0,708 »	−0,0065	— 0,629 »	0	
45′	— 0,720 »	−0,0040	— 0,630 »	0	
60′	— 0,730 »	−0,0033	— 0,630 »	0	
15′	— 0,718 »	−0,0040	— 0,630 »	0	verdunkelt

Die zweite Lösung zeigt sowohl gegen die blanke als auch platinierte Platinelektrode ein positiveres Potential; die Quecksilberionenkonzentration ist somit in der zweiten Lösung geringer als in der ersten. Dies ist leicht erklärlich:

In der zweiten Lösung tritt die Bildung komplexer Quecksilberionen in stärkerem Maße ein als bei der ersteren, worauf ja schon die Auflösung des sich anfangs bildenden weißen Niederschlages hindeutet. In Bezug auf die Potentialeinstellung und im Zusammenhang hiemit auch auf den Unterschied der Potentiale beider Elektroden zeigen obige Lösungen ein ungünstiges Verhalten.

Was die Lichtempfindlichkeit der Potentiale anbelangt, so konnte ich bei Anwendung der blanken Platinelektrode nur bei Lösung 2 eine merkbare Aenderung des Potentiales und zwar im negativen Sinne feststellen. Allerdings kommen hierbei nicht die absoluten Potentialänderungen in Betracht, da eine genaue Potentialeinstellung selbst nach geraumer Zeit nicht erfolgt, sondern die auf ein bestimmtes Zeitmaß (hier 5 Minuten) reduzierten Potentialänderungen. Daß das Potential der Lösung 1 nicht lichtempfindlich ist, erklärt sich infolge der Bildung des weißen Niederschlages, der die Lichtintensität an der Oberfläche der blanken Platinelektrode herabsetzt.

II.
Natrium-Quecksilber-Sulfit.

Bei demselben konnte ich genau dieselben Verhältnisse wie beim Rhodanid feststellen.

Fügt man eine Mercurinitratlösung einer frisch bereiteten Natriumsulfitlösung zu, so bildet sich bei den Mengeverhältnissen: 1) von 1 $Hg(NO_3)_2$ zu 2 Na_2SO_3 ein weißer Niederschlag, der sich aber sofort schwarz färbt; 2) von 1 $Hg(NO_3)_2$ zu 4 Na_2SO_3 jedoch kein Niederschlag, die Lösung erscheint nur getrübt.

Ich führte weiters analog wie beim Rhodanid die Potentialmessungen beider Lösungen durch.

Quecksilber $^1/_{20}$ n.

1) 1 Hg $(NO_3)_2$: 2 Na_2SO_3

Zeit in Min.	Potential der blanken Platinelektrode	Potential-Aenderg. auf 5′ reduziert	Potential der platinierten Platinelektrode	Potential-Aenderg. auf 5′ reduziert	Anmerkung
0′	— 0,836 Volt	—	— 0,790 Volt	—	dunkel
60′	— 0,808 »	+0,0020	— 0,772 »	+0,0015	
90′	— 0,804 »	+0,0008	— 0,770 »	+0,0003	
120′	— 0,801 »	+0,0005	— 0,766 »	+0,0008	
15′	— 0,799 »	+0,0010	— 0,766 »	0	belichtet
30′	— 0,797 »	+0,0010	— 0,764 »	+0,0008	
90′	— 0,792 »	+0,0005	— 0,760 »	+0,0003	
15′	— 0,792 »	0	— 0,758 »	+0,0007	verdunkelt

2) 1 Hg $(NO_3)_2$: 4 Na_2SO_3

0′	— 0,652 Volt	—	— 0,660 Volt	—	dunkel
45′	— 0,658 »	- 0,0006	— 0,675 »	−0,0016	
75′	— 0,660 »	−0,0003	— 0,679 »	−0,0008	
105′	— 0,660 »	0	— 0,680 »	−0,0002	
15′	— 0,673 »	−0,0026	— 0,684 »	−0,0013	belichtet
30′	— 0,679 »	−0,0020	— 0,688 »	−0,0013	
15′	— 0,682 »	−0,0010	— 0,690 »	−0,0007	verdunkelt
30′	— 0,683 »	−0,0003	— 0,601 »	−0,0003	

Es läßt sich hier also auch nur bei Lösung 2 eine Lichtempfindlichkeit des Potentiales und zwar bei beiden Elektroden feststellen. Die Potentialänderung bei Belichtung erfolgt wiederum nach der negativen Seite.

Der Einfluß des Lichtes auf die komplexen Quecksilbersalze scheint daher in einer Vermehrung der Mercuri- resp. Verminderung der Mercuroionen zu bestehen. Ein

genaueres Studium dieser Aenderung der Lösung wird durch die sehr geringe Quecksilberionenkonzentration, welche dieselbe besitzt und der hiermit verbundenen schlechten Potentialeinstellung äußerst erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht.

Zusammenfassung.

Die vorstehende Arbeit gliedert sich in folgende Teile:

1. Potentialmessungen von Mischungsreihen Mercuro-Mercurinitrat.
2. Leitfähigkeitsmessungen von salpetersauren Mercurinitratlösungen.
3. Potentialmessungen von 50% Mercuri, 50 Mercuronitratlösungen; Aufstellung der Zwischenpotentialformel, Begründung derselben.
4. Potentialmessungen lichtempfindlicher Quecksilbersalzlösungen: Mercuri-Mercuroperchlorat, Tellurat, Acetat. Zusammenfassende Beschreibung der Wirkung des Lichtes auf einfache Quecksilbersalzlösungen.
5. Potentialmessungen komplexer Quecksilbersalzlösungen; Kalium-Quecksilber-Rhodanid, Natrium-Quecksilber-Sulfit.

Berechnete u. Gemessene Mischkurven.

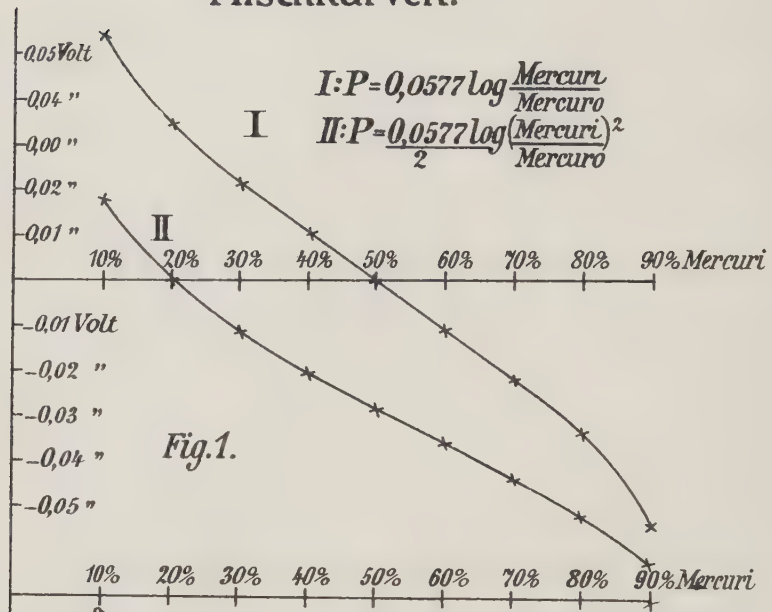


Fig. 1.

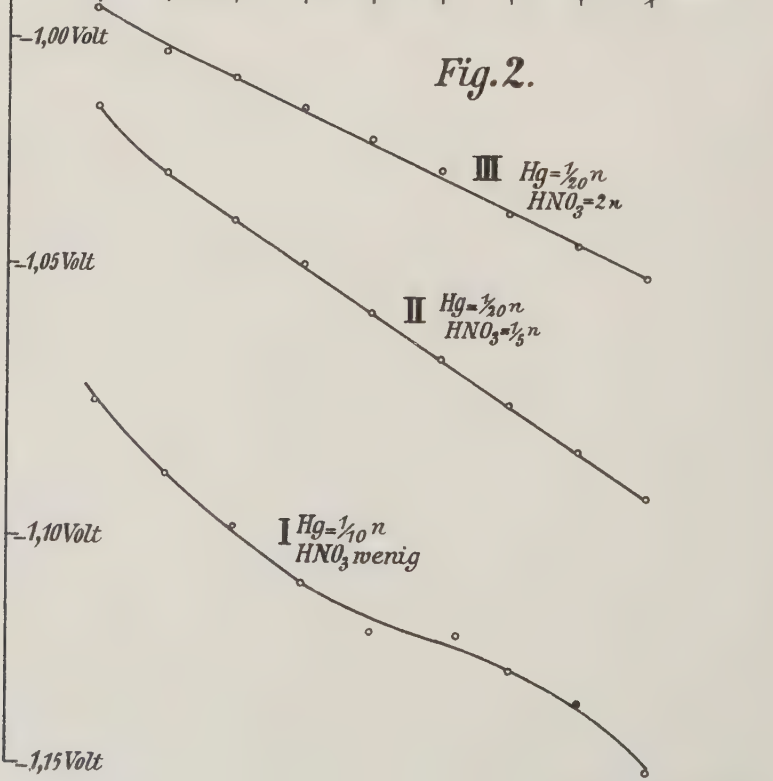
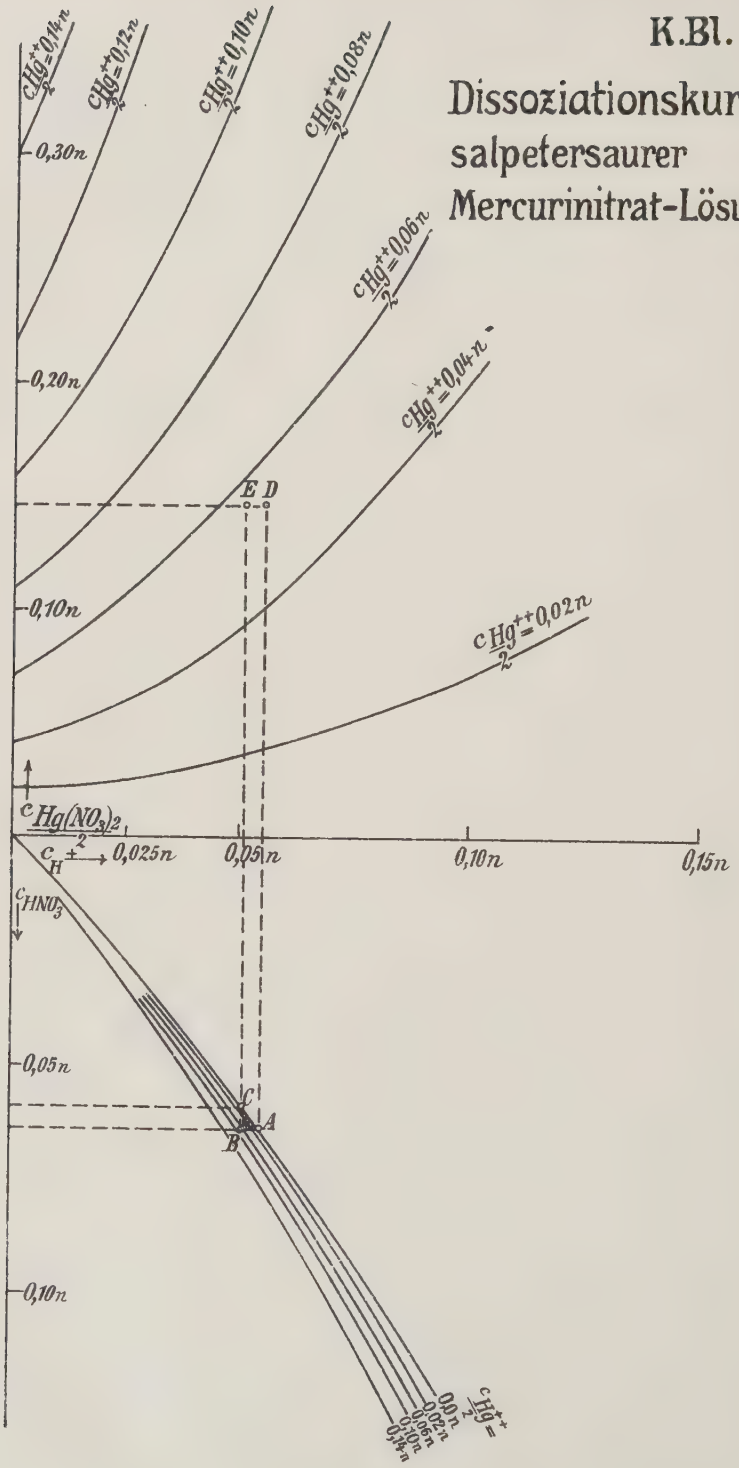


Fig. 2.

Lith. Anst. v. Hubert Köhler, München.

K.Bl. 2.

Dissoziationskurven salpetersaurer Mercurinitrat-Lösungen



Lith. Anst. v. Hubert Köhler, München.

Zwischenpotentialkurven äquimolekularer Mercuro = Mercurinitratlösungen.

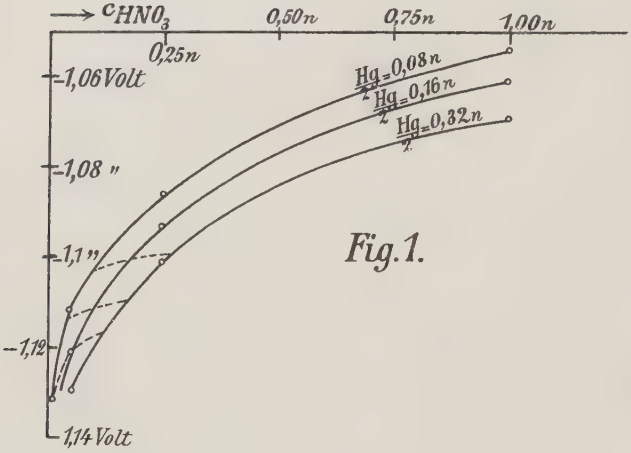


Fig.1.

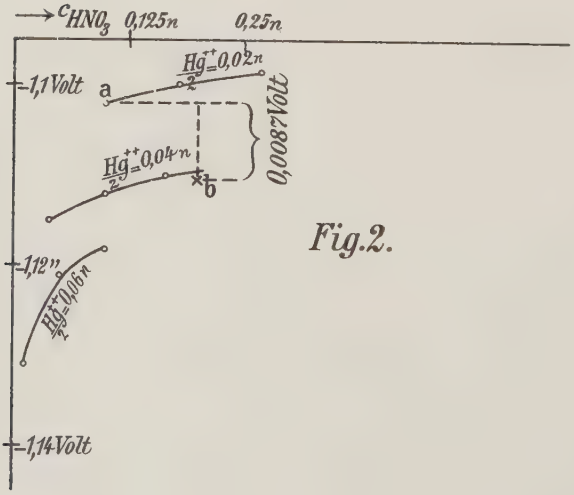
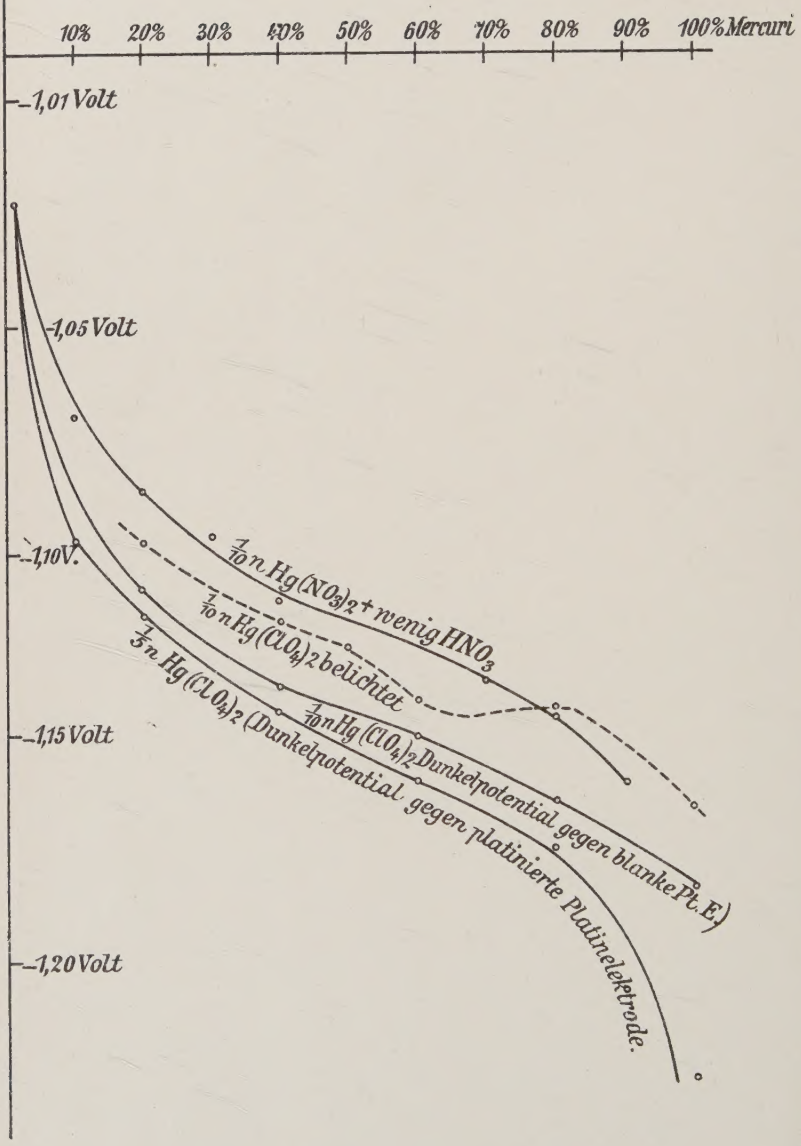


Fig.2.

Lith. Anst. v. Hubert Köhler, München.

Mischkurven einiger Quecksilbersalzlösungen.



Lith. Anst. v. Hubert Köhler München.